Kochi University of Technology Academic Resource Repository

Title	高速イオンビームを用いた次世代集積回路用材料評価法の研究
Author(s)	金子，哲弥
Citation	高知工科大学，博士論文．
Date of issue	2004-03
URL	http://hdl.handle.net/10173/227
Rights	
Text version	author

Kochi, JAPAN
http://kutarr.lib.kochi-tech.ac.jp/dspace/

平成16年3月修了
博士（工学）学位論文

高速イオンビームを用いた
次世代集積回路用材料評価法の研究

Development of Analytical System using Swift Ion Beam and its Application to Characterization of Next Generation ULSI Materials

平成15年12月26日

高知工科大学大学院　工学研究科　基盤工学専攻

学籍番号　1046003

金子　哲弥

Tetsuya　Kaneko

目次

本論文の要旨 *7*

本論文で取り扱われる話題の範囲と論文の構成 *12*

本研究に関連した学会発表および発表論文の一覧 *13*

第１部　高速イオンビームを利用した 高精度元素分析技術の実証的研究

序章　高速イオンビーム後方散乱法による組成分析の概要 *17*

i)　基礎概念

ii)　測定法の名称

iii)　高速イオンプローブ後方散乱法を用いた組成分析法の原理概略

iv)　分析装置の概要

第１章　高速イオンプローブ後方散乱法による組成分析の定量的な記述－散乱エネルギー分配係数、散乱断面積、阻止能

１－１　散乱エネルギー分配係数と元素同定、質量分解能 *25*

1-1-1　原子核質量の同定と散乱エネルギー分配係数

1-1-2　散乱エネルギー分配係数（K ファクタ）の計算

1-1-3　散乱エネルギー分配係数（K ファクタ）の値

1-1-4　散乱エネルギー分配係数（K ファクタ）と質量分解能

１－２　散乱断面積、微分散乱断面積と存在量、検出感度 *34*

1-2-1　微分散乱断面積、元素存在密度と後方散乱収量

1-2-2　ラザフォード微分散乱断面積

1-2-3　ラザフォード微分散乱断面積の有効エネルギー範囲

1-2-4　低エネルギー領域におけるラザフォード微分散乱断面積の補正係数

1-2-5　測定の確率過程と検出粒子数の統計誤差

1-2-6　検出感度の見積もり

１－３　厚い試料の分析、元素の深さ分布と試料の阻止能 *43*

1-3-1　試料の阻止能－試料通過によるプローブエネルギーの減衰

1-3-2　未知試料の阻止能の線形推定－阻止断面積と Bragg の法則
1-3-3　元素阻止能の半経験的表式－Ziegler-Biersack-Littmark の式
1-3-4　エネルギーストラグリング
1-3-5　電子エネルギー損失ストラグリング
1-3-6　複数元素からなる試料中でのストラグリングの大きさの推定
1-3-7　スペクトルに影響を及ぼすその他の効果－幾何学的エネルギー広がりと多重散乱
１－４　第 1 章で論じられた高速イオンビームの弾性散乱法による材料組成分析法についてのまとめ　*52*
第１章の参考文献　*54*

第２章　核共鳴反応を利用した酸素の高感度分析系の構築

２－１　$^{16}O(\alpha,\alpha)^{16}O$ 核共鳴反応とそれに伴う非 Rutherford 散乱断面積　*58*
2-1-1 高エネルギー領域における非 Rutherford 散乱条件
2-1-2 2.2MeV-3.2MeV のエネルギー領域における ^{4}He に対する ^{16}O の散乱断面積
2-1-3 Leavitt らによる値と Cheng らによる値の違い
２－２　標準酸化物を利用した計測系の較正　*62*
2-2-1 エネルギー較正
2-2-2 MCA チャンネルエネルギー較正
2-2-3 検出器立体角の較正
(a)幾何学的な立体角の見積もり
(b)測定で得られるスペクトルの高さと立体角
(c)測定値による立体角の決定
2-2-4 深さ－エネルギー変換
２－３　酸素測定の感度および深さ分解能　*77*
2-3-1 表面における深さ分解能
2-3-2 表面における酸素定量精度および感度
２－４　第２章のまとめ　*83*
第２章の参考文献　*84*

第３章　弾性反跳散乱分析法による水素分布分析系の構築

３－１　弾性反跳水素検出法の原理 *87*
３－２　水素反跳過程と反跳エネルギー分配係数（$\overline{K}$ファクタ）*89*
３－３　散乱断面積の Rutherford の値からのずれ *91*
３－４　水素に対する阻止能 *92*
３－５　水素に対する MCA チャンネル－エネルギー較正 *92*
３－６　Al 箔による前方散乱プローブと反跳水素との分離 *94*
３－７　幾何学的エネルギー広がりの概算 *98*
３－８　検出器の立体角 *100*
３－９　第 3 章のまとめ *104*
第３章の参考文献 *105*

第２部　本研究で構築された分析系の材料科学への応用

第４章　強誘電体酸化物中の酸素および水素分析への応用

４－１　強誘電体不揮発性メモリ *110*
4-1-1　強誘電体不揮発性メモリの特徴
4-1-2　強誘電体メモリの高性能化がもたらす社会的影響
4-1-3　応用分野の例−RF-ID タグ
4-1-4　強誘電体メモリ製膜プロセスの課題
４－２　イオンビーム分析を応用した強誘電体膜の組成分析と評価 *123*
4-2-1　強誘電体メモリ製膜プロセスにおける課題解決のためのイオンビーム分析技法の応用
4-2-2　有機金属分解法（MOD）法による SBT 試料の堆積
4-2-3　イオンビーム分析の強誘電体膜分析への応用
4-2-4　MOD 法で堆積された SBT 試料の分析評価結果
(a)　結晶構造と X 線回折パターン
(b)　誘電分極履歴曲線
(c)　表面モルフォロジ観察
(d)　RBS による組成分析

(e) NRA を応用した酸素プロファイル分析
(f) ERD を応用した水素プロファイル分析
４－３ 第４章のまとめ *137*
第４章の参考文献 *140*

第５章 非導電性高分子材料であるポリイミド樹脂の照射損傷機構研究への応用

５－１ 高エネルギーイオンと高分子材料との相互作用 *143*
５－２ PMDA-ODA ポリイミド樹脂のイオンビーム応答に関してこれまで報告されている知見 *146*
５－３ 核叩き出しと衝突カスケード過程による損傷の見積もり *148*
５－４ 1.5MeV $^{4}He^{+}$イオンプローブ照射実験 *149*
５－５ プローブイオン照射に伴って生じるポリイミド試料表面近傍からの酸素および水素の減少 *154*
５－６ 高エネルギーイオンプローブ照射による X 線回折パターンの変化 *157*
５－７ イオンプローブ照射に伴う着色および表面形態の変化 *160*
５－８ ５章のまとめと今後の研究課題 *163*
第５章の参考文献 *167*

第６章 今後の発展的研究と課題
６－１ 高エネルギーイオンプローブによる材料分析についての課題と応用 *169*
第６章の参考文献 *173*

謝辞

本論文の要旨

本論文はMeV領域の高エネルギーイオンをプローブに用いて固体薄膜試料の表面近傍の元素分析を行う手法とその応用についての研究をまとめたものである。主要な論点は４点あり、それは、

【1】 固体薄膜試料中の酸素分布を核共鳴散乱分析法によって定量するための実証的研究

【2】 固体薄膜試料中の水素分布を弾性反跳散乱分析法によって定量するための実証的研究

【3】 強誘電体酸化物中の酸素および水素分析への応用

【4】 非導電性高分子材料であるポリイミド樹脂の照射損傷の研究

である。以下本要旨では本文中で論じられているこれら４点について要約する。

【要旨 1】固体薄膜試料中の酸素分布を核共鳴散乱分析法によって定量するための実証的研究について

MeV 領域の高エネルギーに加速されたヘリウムイオンプローブと試料中の原子核とのクーロン反発力を利用したラザフォード後方散乱分析法は、試料中の元素の深さ分布が高精度に得られる元素分析法として確立されてきた。しかし、クーロン反発力を利用するという原理から、電荷の少ない軽い元素、即ち炭素、窒素および酸素等に対する感度が比較的小さいという弱点があった。通常おこなわれているラザフォード後方散乱法の場合、同じ小型の固体検出器を用いるという条件の下に感度を増大させるには、散乱角を小さくするか、あるいはプローブイオンのエネルギーを下げることが考えられる。そうすると後方散乱プローブが試料表面から脱出するまでに試料内部を通過する距離が長くなるなどの原因で最大測定可能深さが浅くなったり、深さ分解能が悪化したりという欠点がある。またこのような感度改善法による感度の増大は元素に関して非選択的であって、目的の酸素以外の元素に対してもそれぞれ増大するので酸素信号とそれ以外の信号との分離という観点からは有効ではない。

一方本研究で行われたように原子核共鳴反応 $^{16}O(\alpha,\alpha)^{16}O$ による散乱断面積の増大現象を利用すると、最大測定深さや質量分解能を保ったまま、酸素に対す

る感度だけを選択的に増大させることができる。この原理はすでに知られており、実験報告もすでにあるが、実際に測定を遂行するには、照射条件の変化によって急峻に変化する共鳴微分散乱断面積について、MCA エネルギー分解能と測定系のエネルギー分解能との制限による共鳴ピークの鈍りを考慮した注意深い較正によって測定系を構築する必要がある。

本研究における主要な成果（その１）: 本研究では Si 基板上に形成した厚さがおよそ 100nm の酸化膜を用いて、3032[keV]のヘリウムー酸素核共鳴反応を利用し、測定系のエネルギー分解能 13[keV]（FWHM）による酸素共鳴ピークの現れ方を考慮してプローブ粒子エネルギーの較正を行った（2-2-1 節）。種々の標準試料を用いて、正確に較正されたエネルギーに対して MCA チャンネルーエネルギー変換式を決定（2-2-2 節）し、検出器の立体角を決定(2-2-3 節)した。測定深さ分解能 30[nm]を実証（2-3-1 および 2-2-1 節）し、5[μC]のプローブ照射量で酸素量を 4%の精度で決定できることを示した（2-3-2 節）。下地 Si 由来の信号との分離によって決まる酸素検出感度を SiO_2 膜厚換算で 1.5[nm]であると決定し、MCA チャンネルエネルギー幅が 1.785[keV]の測定系を用い、同一エネルギー、同一幾何学配置における Rutherford 散乱の 20 倍の酸素検出感度増大を実証した。

【要旨 2】固体薄膜試料中の水素分布を弾性反跳散乱分析法によって定量するための実証的研究

固体表面近傍の水素の深さ分布を高精度に測定することは、半導体表面のダングリングボンドの制御や水素吸蔵合金の改良など幅広い応用分野をもつ基礎技術である。低速イオンで試料をスパッタリングする２次イオン質量分析法（SIMS）に比べて、試料全体の構造を壊さずに測定する高エネルギーイオンプローブを用いた弾性反跳散乱分析法は、固体表面近傍の水素の深さ分布をより高精度に測定することができる方法であるといわれ研究が続けられている。

ヘリウムイオンをプローブとして用いた場合、プローブイオンは質量の軽い水素原子核との衝突によって後方散乱を起こさない。したがって水素分析のためにはプローブビームを試料表面法線に対して大きい角度で入射し、跳ね飛ばされた反跳水素自身を検出することになる。この場合に問題となるのは水素信号をマスクするように高エネルギー側に大量に散乱されてくるプローブイオン

と目的の水素とを分離して検出することである。

本研究における主要な成果（その２）：本研究では ^4He イオンプローブによる弾性反跳散乱を利用した水素測定系が構築された。被測定試料からの水素と前方散乱プローブとを分離するために Al 箔に対する透過性の違いが利用された。分離膜の膜厚やプローブ照射条件の検討が行われ、E_0=1507[keV]の $^4He^+$プローブに対し、およそ 5[μm]厚の圧延 Al 箔を用いて水素を選択的に検出できることを実証した（3-6 節）。水素プローブ後方散乱法によって、検出器のエネルギー応答を較正(3-5 節)し、文献による非ラザフォード反跳断面積の補正式を利用（3-3 節）して定量的な反跳水素計測系を構築し、水素の深さ分布を定量することに成功した。E_0=1507[keV]の $^4He^+$プローブ、直径 0.5[mm]のコリメータ（試料上で 0.7[mm]の照射スポット径）を用いて入射角 80 度で Kapton 試料に照射し、反跳水素を反跳角 30 度の位置に置かれた 2.55[msr]の検出器で検出した場合、本研究で構築した測定系の実証表面エネルギー分解能は 84[keV](FWHM)（3-6 節）であり、深さ分解能は Kapton 換算で 110[nm]（3-6 節）である。1 価イオンの照射ドーズ量 2[μC]で、MCA のエネルギー幅が 18.16[keV]のとき、Kapton 試料から 1ch あたり 2500 カウント程度の水素収量が得られ (図 3-8-3)、統計的揺らぎの大きさを収量の平方根で評価すると精度２％に相当する。110[nm]にわたる領域からの積分カウントは 10000 カウントを超え、統計的揺らぎの大きさは 1%未満となる。分解能を制限する要素のうち、Al 箔におけるエネルギーストラグリング（表 3-6-2）と検出器立体角で決まる幾何学的エネルギー広がり（3-7 節）とが定量的に見積もられ、分解能向上のための指針が与えられた。

【要旨 3】強誘電体酸化物中の酸素および水素分析への応用

強誘電体薄膜が次世代の不揮発性記憶媒体用材料として近年注目を集めている。強誘電体デバイスは結晶中のイオンの変位による電気双極子モーメントの変化に基づく自発分極を情報記録に利用しようとするものである。強磁性体を応用した磁気記憶媒体と異なり、アレイ状に並べたメモリ要素を電気的に結線することにより書き込みおよび読み出しが可能であり、磁気ヘッドや光学系を機械的に動かす必要がない。したがって高速で機械的振動に強いデバイスが実現できる可能性がある。また強磁性体デバイスが不揮発性の記憶デバイスであ

るのと同様、単位結晶格子の集合体で構成される強誘電体の分極ドメインの分極方向は室温で自然に反転することがなく、従って記憶保持に電力を消費することがない。またフローティングゲートへの電荷注入を利用する半導体メモリ素子に比べても、低電圧駆動、高速読み書き、長寿命という特性をもっている。

このような高速頑強省電力という有望な特性を持つメモリを現在の ULSI 製造プロセスに組み入れ高密度集積化を実現するためには

- 他の回路構成要素、例えば微細金属配線を損傷しない熱非平衡低温製膜プロセスの確立
- フォーミングガスアニールプロセスなど水素雰囲気で起こる還元劣化問題の克服

を達成する必要がある。

強誘電体材料の特性は結晶格子中のイオン変位と分極ドメイン壁の運動によって決定されるので、結晶方位、格子欠陥、サイト置換不純物、格子ミスフィットによる応力など結晶格子を修飾する要因によって変化する。RTA（Rapid Thermal Annealing）法を用い熱力学的非平衡状態で堆積された酸化物多結晶膜中の酸素定量と酸化物を還元劣化させる水素の深さ分布測定、相界面における拡散についての情報を得るために本研究で構築されたイオンビーム分析を応用することを試みる。

本研究における主要な成果（その３）: 本研究ではコロラド大学 C. Araujo 教授および起業家コース加納剛太教授と共同で、有機金属分解法(MOD)を用い Pt 電極上にタンタル酸ストロンチウムビスマス系薄膜を作成した(4-2-2 節)。堆積された膜に対して電子顕微鏡による結晶モルフォロジ観察や X 線回折、強誘電特性測定を行うと共に、酸素欠損や水素分布データを得ることを目的としてイオンビーム分析による薄膜評価を行い、結果を MOCVD 法で製膜された試料と比較検討した（4-2-4 節）。その結果ビスマスの偏析形態、酸素分布や水素含量分布などについて製膜プロセス改善や還元劣化防止に結び付けるための有益なデータが得られた。

【要旨 4】非導電性高分子材料であるポリイミド樹脂の照射損傷の研究

導電性固体試料に対しては侵襲度の低い分析法であるイオンビーム分析法で

あるが、非導電性高分子試料に対しては、試料の脆化、収縮、着色、強度上昇などの巨視的な物性の変化を引き起こすことが知られている。その理由としては、入射、散乱、反跳イオンが試料中の電子を励起する結果、化学結合が切断され、生成されたラジカルによって連鎖的に架橋反応と分解反応とを引き起こすためであると考えられる。このような研究の工学的応用にはイオントラックエッチングによる微細孔フィルタの作成や、局所非平衡加熱、イオン打ち込みによる表面硬化層の形成や剥離といった特殊加工技術の開発がある。

本研究では、新たに構築した水素定量システムを用い、イオン照射に伴う高分子材料中の損傷機構に関する基礎データの収集を目的に、耐熱耐放射線材として人工衛星保護膜や LSI の宇宙線防護膜などに用いられるカプトン樹脂（PMDA-ODA ポリイミド）に高エネルギーイオンを照射し、その応答を調べた。

本研究における主要な成果（その４）: カプトン樹脂に 1.5MeV のヘリウムイオンを入射角 85 度で照射した場合、表面から 200nm までの浅い領域ではプローブイオンによる反跳カスケードによる損傷効果は小さいことがモンテカルロシミュレーションによって予測される(5-3 節)。一方前方反跳および後方散乱プローブスペクトル同時測定を行い、プローブイオンビーム照射に伴う酸素、水素組成変化を動的に計測した結果、反跳カスケードによる損傷機構では説明できない著しい酸素、水素の組成変化が観測された(5-5 節)。

照射は 1.5MeV の $^4He^+$イオンをプローブとして、0.1W/cm^2 未満のエネルギー注入密度で、照射フルーエンスを 1.4×10^{14} cm^{-2} から 2.8×10^{15} cm^{-2} まで変化させながら行われた。深さ 30-150nm の領域においてほぼ一様に初期量比で 50％以上の水素が失われており、最表面(0-30nm)では水素の減少量はさらに大きく 70％程度であった。また、同時に測定された最表面(0-30nm)の酸素量の減少は初期比 25％であった。照射後の表面には導電性の変化が見られ、肉眼では照射領域における着色が観察された。X 線回折測定によれば照射によって分解と共に架橋反応が起きていることが示唆され、SEM 観察では反跳カスケード欠陥が集中する領域に境界層が形成されていることが観察された。以上の結果から、イオン照射に伴う著しい水素、酸素の減少には電子励起機構が重要な役割を果たしていると考えられる。このようにして、イオン照射による電子励起局所加熱やイオン打ち込みによる原子核叩き出しをさまざまな機能性材料加工・開発に応用するための基礎となるデータが得られた。

本論文で取り扱われる話題の範囲と本論文の構成

本論文はMeV領域の高エネルギーイオンをプローブに用いて固体薄膜試料の表面近傍の元素分析を行う手法とその応用についての研究をまとめたものである。本論文でプローブイオンとして用いられるのはヘリウムイオンであり、基本となるラザフォード後方散乱法(RBS: Rutherford Backscattering Spectrometry)に加えて酸素感度増幅のための核共鳴散乱分析（NRA: Nuclear Resonance/Reaction Analysis)と水素定量のための弾性反跳検出法(ERD: Erastic Recoil Detection)を行うためのシステムの構築、それに加えてこれらの分析法の材料科学への応用が取り扱われる。

本論文の構成は次のようになっている。最初に本研究で得られた主要な成果を中心に本論文の内容が要約された後、本論文に関連して公刊された論文や発表についての一覧がまとめられる。

ひきつづく前半の第 1 章から第 3 章までを第 1 部とし、主に高速イオンビームを用いた分析法の構築について、手法の原理、構築の要点や基本データ、測定誤差や本研究における改良点などが記述される。

第 4 章以降を第 2 部とし、本研究で構築された分析系の応用例として強誘電体不揮発性メモリ用酸化物膜やポリイミド樹脂といったような材料分析への応用が記述される。

本論文に関連した論文および学会発表の一覧

原著論文（２編）

1. **T. Kaneko**, M. Watamori, H. Makita, C. Araujo and G. Kano,
Damage Evaluation after Ion Beam Irradiation on Polyimide Films using ERD and RBS techniques simultaneously,
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B:
Beam Interactions with Materials and Atoms,(2004), *in press.*

2. **T. Kaneko**, M. Watamori, H. Makita, C. Araujo and G. Kano,
Depth Profiling of Hydrogen and Oxygen in Ferroelectric Films Using High-energy Ion Beam,
Integrated Ferroelectrics, Vol.53, pp.391-399(2003).

学会発表（7件）

1. **T. Kaneko**, M. Watamori, H. Makita, C. Araujo and G. Kano,
"Damage Evaluation after Ion Beam Irradiation on Polyimide Films using ERD and RBS techniques simultaneously"
The16th International Conference on Ion Beam Analysis, June 29-July 4, 2003, Albuquerque, NM, USA, ポスターセッション

2. 金子 哲弥, 綿森 道夫, 牧田 寛, 加納 剛太, C. Araujo,
RBS-ERDA同時分析法を用いたポリイミド膜の分析と照射損傷
春季第50回応用物理学関係連合講演会, ビーム応用, イオンビーム一般,
2003年（平成15年）3月30日、神奈川大学、口頭講演

3. **T. Kaneko**, M. Watamori, H. Makita, C. Araujo and G. Kano,
“Depth Profiling of Hydrogen and Oxygen in Ferroelectric Films Using High-energy Ion Beam”
15th International Symposium on Integrated Ferroelectrics (ISIF2003),
Colorado Springs, USA, March 9-12, 2003. 招待講演

4. <u>金子 哲弥</u>, 野村 志穂, 綿森 道夫, 牧田 寛, 加納 剛太, C. Araujo,
高速イオンビームを用いた弾性反跳散乱法による水素定量と性能改善
第63回応用物理学会学術講演会25a-B-II, ビーム応用, イオンビーム一般,
2002年（平成14年）9月25日、新潟大学, ポスターセッション

5. **<u>T. Kaneko</u>**, S. Nomura, and M. Watamori,
"High Energy Ion Beam Scattering Spectrometry for Carbon Thin Film Characterization"
Israel-Japan Binational Workshop on Diamond Science and Technology,
Tosa-Yamada, Kochi pref. JAPAN, Dec. 6-7, 2001. 口頭発表

6. <u>金子 哲弥,</u> 野村 志穂, 綿森 道夫, 牧田 寛, 加納 剛太, C. Araujo,
高速イオンビーム散乱法を用いた強誘電体膜表面の水素の測定
第49回応用物理学関係連合講演会28p-ZA-II, 強誘電体薄膜,
2002年（平成14年）3月25日、東海大学, 口頭講演

7. <u>金子 哲弥</u>, 野村 志穂, 綿森 道夫, 牧田 寛, 加納 剛太, C. Araujo,
SBT膜の評価におけるラザフォード後方散乱法の有効性
第48回応用物理学関係連合講演会30a-YA-5, 強誘電体薄膜,
2001年（平成13年）3月30日、明治大学, 口頭講演

第１部　高速イオンビームを利用した高精度元素分析技術の実証的研究

序章　高速イオンプローブ後方散乱法による組成分析の概要

本章では、高速イオンプローブの後方散乱を利用した組成分析法とはどのようなもので、どのように行われるのかについて基本的な事項を説明する。

ｉ）　基礎概念

高速イオンビーム分析法とは、MeV 領域の高エネルギーイオンプローブを用いて試料の元素組成の深さ分布を測定する方法である。測定は真空中に置かれた試料にプローブイオンビームを照射し、試料中の原子核とのクーロン反発力によって後方散乱してきたプローブのエネルギースペクトルを測定することによって行う。非常に高いエネルギーのプローブを用いることは次のような利点がある。すなわち、

- プローブと固体試料中でのさまざまな励起状態とのエネルギー帯が離れているために相互作用を近似的に無視できるか、平均値で置き換えられる。
- プローブの量子力学的波長が短いので古典的な扱いでよく記述することができる。

このような利点のため理論的な見通しがよく、定量性に優れているという特徴をもつ。以下の数節では高速イオンビーム分析法を用いた組成分析の原理と特徴を概観する。

ｉｉ）　測定法の名称

高速イオンビームを用いて試料の元素組成を明らかにする RBS 分析法の起源は、２０世紀初頭における量子力学の誕生と原子構造の研究の歴史と深い関連があり、H. Geiger と E. Marsden[1]、および E.Rutherford[2]の有名な原子構造に関する研究あたりに遡ることができる。ここで分析法発展の歴史について記述することは本論文の目的ではないが、分析法の名称に関して短い説明をしておきたい。「高速イオンビーム分析法」というのは英語の”swift ion beam”と”ion beam analysis”との２つの語句を合成して翻訳したものであると思われる。技術用語としては測定が短時間に終わるという意味で高速なのか、イオンの速度が高速なのかあいまいであるという欠点がある。したがって高エネルギーイオンビーム分析法(HEIS:High-Energy Ion-beam Spectrometry)といわれることも多い。しかし高エネルギーイオンというと、原子核物理学で GeV あるいは TeV 領域のイオン

が用いられている現在ではやはり曖昧さがある。そういうわけで現在のところ文献などにおいては力点が運動量にあるかあるいはエネルギーにあるかに応じて適宜「高速(swift)」あるいは「高エネルギー(high-energy)」が混在して使われている。本論文では先達に敬意を表して「高速イオンビーム」という言い方を採用する。「高速」あるいは「高エネルギー」の定義については、当面は「格子振動に比べて十分高速であるが相対性理論による質量増加は無視できる程度」あるいは、「プローブと標的原子核との原子核間反発力を考える際に最近接距離が一番内側の古典的な電子軌道半径よりも十分短く、相互作用を記述する際に電子による遮蔽を考慮しなくてよいような高エネルギーであるが、原子核反応が起こらない程度」であるとしておく。

この「高速イオンビーム分析法」は検出粒子の種類や検出器の幾何学的配置によってさらに細かく分類される。陽子、あるいはα粒子をプローブに用い、後方散乱プローブを検出する方法で、原子核間相互作用が（遮蔽）クーロン力によるものをラザフォード後方散乱法（RBS）、このラザフォード後方散乱法で、プローブとして炭素等の重いイオンを用いる手法は重イオン RBS 法（HIRBS : Heavy Ion RBS）と呼ばれる。高いエネルギー領域で、原子核共鳴現象を利用する手法は核共鳴（核反応）分析法（NRA:Nuclear Resonance/Reaction Analysis）、後方散乱粒子でなく蛍光 X 線を分光する方法は PIXE（Particle Induced X-ray Emission）、 ガンマ線を分光する手法は PIGE(Particle Induced Gamma-ray Emission)と呼ばれる。後方散乱粒子の代わりにプローブイオンによって試料中から叩き出された原子核を検出する手法を弾性反跳散乱検出法（ERD: Elastic Recoil Detection）という。そのほかに、結晶試料の結晶性を調べるイオンビームチャネリング法(Ion-beam Channeling Technique)がある。

高速イオンビーム分析法は MeV 領域のイオンビームをプローブに用いて、試料表面付近の元素分析を行う方法であり、プローブの種類や、検出法によって表(ii)-1 のように分類される[3]。

表(ii)-1 高速イオンビーム分析法の分類

高速イオンビーム分析法	─	Rutherford 後方散乱法(RBS)
		重イオン RBS 法（HIRBS）
		核共鳴分析法(NRA)
		イオンビーム励起蛍光 X 線分光法(PIXE)
		イオンビーム励起ガンマ線分光法(PIGE)
		弾性反跳散乱検出法(ERD)
		イオンビームチャネリング分析法

本研究では、表(ii)-1 に列挙した手法のうち

- ヘリウムイオンプローブを用いたラザフォード後方散乱法による高精度な組成分析、
- 酸素に対する感度増大を目的とした核共鳴分析法

および、

- 水素検出を目的とした弾性反跳散乱検出法

を実現するシステムが構築され、強誘電体不揮発性メモリ用材料として期待されているビスマス層状ペロブスカイトや耐熱耐放射線樹脂として知られるポリイミド樹脂の分析への応用が試みられる。

ｉｉｉ） 高速イオンプローブ後方散乱法を用いた組成分析法の原理概略

本節では定量性がよいという特徴を持つ高速イオンプローブ後方散乱法を用いた組成分析法についてその概略を簡単に説明する。なお、本節で挙げられている試料厚などの数字は必ずしも原理に基づく本質的な限界ではなく典型例である。

高速イオンビームをプローブとして用い、その弾性散乱を利用して試料の元素組成を分析する方法（ラザフォード後方散乱分析法,RBS:Rutherford Backscattering Spectrometry）は次のように行われる。厚さが 1 －数 mm 程度で縦横 1 cm 角程度の平板状試料を 10^{-4} [Pa]程度より真空度の良い真空中に置き、加速器で 2MeV 程度に加速したヘリウムイオン（＋1 価でも＋2 価でもよいが、説明の単純化のために+2 価のα粒子とする。）の平行ビームを試料法線とほぼ平行に入射する。試料を真空中に置くのは入射イオンビームおよび検出粒子が空気中の分子に散乱され、減衰してしまうことを防ぐためである。

MeV 程度のエネルギーに加速されたα粒子のド・ブロイ波長は 10^{-14} m 程度であり、典型的な結晶の格子間隔 10^{-10}m に比べて 3 桁以上短い。したがって試料表面近傍でのプローブイオンの振る舞いは古典的な粒子と考えてよい。このド・ブロイ波長のスケールでみると、固体試料は疎な間隔で配列した正電荷を持つ原子核と、その周囲に存在する電子雲からなる透過しやすいものに見える。

試料構成元素の原子核の正電荷によるクーロン反発力は長距離にわたって作用する力であり、裸の正電荷による Rutherford 全散乱断面積は無限大である。しかし実際には周囲の負電荷を持つ電子によってクーロン反発力が遮蔽されてしまうために、プローブと試料構成元素の原子核との反発作用は両者が非常に近づいたときに限って起こる。イオンプローブに対する種々の原子核の遮蔽半径

を Thomas-Fermi 半径$a_{TF} = 0.8853(Z_1^{\frac{1}{2}} + Z_2^{\frac{1}{2}})^{-\frac{2}{3}} \cdot a_B$で見積もった場合、0.1-0.2Å 程度であり、一辺が原子間隔程度の立方体の中で 1000 分の 1 程度しか占有していない。したがって、試料に入射した「軽くて高速な」イオンプローブの大半は、試料中の電子を励起し、自身はエネルギーを少しずつ失いながら試料中を奥深くまで突き進んでいく。たとえば 1 MeV のヘリウムイオンがアモルファスシリコンに入射したとき、およそ電子阻止能 S_e=300eV/nm であり、平均 3.5μm 進んで止まる。電子の質量はヘリウムイオンの質量の 7200 分の 1 なので、電子との衝突によるプローブの軌道の変化は無視することができる。原子が規則的に並んだ結晶シリコンの場合は、結晶軸の特定の方向に沿って電子密度の薄い「通過チャネル」があり、チャネリングという現象がおきるので事情が異なり、より深く進入することがある。試料中を電子を励起しながら進むことによって徐々に減速してきたプローブイオンは、そのエネルギーが 100keV 程度まで下がってくると今度は電子よりも試料構成原子核との相互作用が支配的になってくる。つまり試料表面を通過する間に低速になったイオンは試料の深い部分で「スパッタリング作用」を起こす。試料原子核の衝突連鎖を引き起こして欠陥領域を形成し、自身は最終的に試料中の深い位置に不純物として打ち込まれる。

これが起こるのは典型的な半導体多層膜では表面から 3μm〜10μm程度の深い基板位置であって、通常デバイス機能を担う表面領域では電子励起と後方散乱収量に応じた低密度の欠陥が生じることになる。金属や半導体の場合にはこれらの欠陥は比較的低温のアニールによって回復することが可能である。これがしばしば「RBS は非破壊的測定である」といわれるゆえんである。

プローブが後方散乱されるためには試料中の原子核をかすめて通るのではだめで、ほぼ真正面から衝突して跳ね返される必要がある。MeV 領域の高速イオンプローブに対する種々の原子核の遮蔽半径は上述のように 0.1Å-0.2Å 程度であり、試料の平均原子核間距離は大きく、イオンプローブと試料構成原子核とがプローブのエネルギーの高い試料表面付近で「ほぼ真正面から衝突」することはごくまれである。したがって後方散乱を利用した元素分析のためには 1 個や 2 個でなく大量のプローブイオンが必要である。そういうわけでプローブ—電子間相互作用を利用した PIXE や、試料表面を残らず削り取ってしまう SIMS の方がわずかな量の元素の存在を検知するという点では有利といえるかもしれない。照射プローブビームのドーズ量は通常μC（マイクロクーロン）程度の電荷量で測定される量であり、1 価イオンのプローブが 10^{13} 程度含まれている。したがってイオンビーム照射による試料元素深さプロファイル測定は、10^{13} 以上の独立な「単位測定実験」の繰り返しとなり、測定精度が高いという特徴をもつ。

ヘリウムイオンをプローブに用いた場合、試料を構成する水素とその同位体

以外の重い原子核にほぼ正面から衝突した MeV 領域のプローブイオンは原子核同士のクーロン反発力によって弾性的に弾き返され、試料中をもと来た方向へ逆向きに進んで試料表面から真空中へ再び脱出する。

この脱出してきたプローブイオンのエネルギーを測定すると散乱を受けた相手の原子核の質量（つまり元素の種類）と散乱が起こった深さがわかる。また脱出してきたプローブイオンの個数を測定すると散乱を受けた相手の原子核の絶対量がわかる。

一方プローブを散乱した原子核自身は試料の内部方向へ跳ね飛ばされるので、結晶試料の場合その位置は空孔になり飛ばされた原子核は格子間（インタースティシャル）原子となる。このように測定によって試料内には欠陥が導入されるが、金属や半導体試料の表面近傍ではその量は非常に少ない。このようにして、高速な軽イオンをプローブとして用いるラザフォード後方散乱法によって平板薄膜上試料の元素組成を高精度に測定することができる。

荷電粒子プローブを用いた分析法といえばまず思い浮かぶのは電子を用いた走査型電子顕微鏡および電子プローブ局所分析法であるが、高速イオンビームの場合、これらのようにビームを細く収束して掃引することは通常非常に困難なので行われていない。困難な理由はプローブが重く、エネルギーが高いために「光学」系の形成に強い電磁場が必要なことによる。

以上の特性をまとめると、

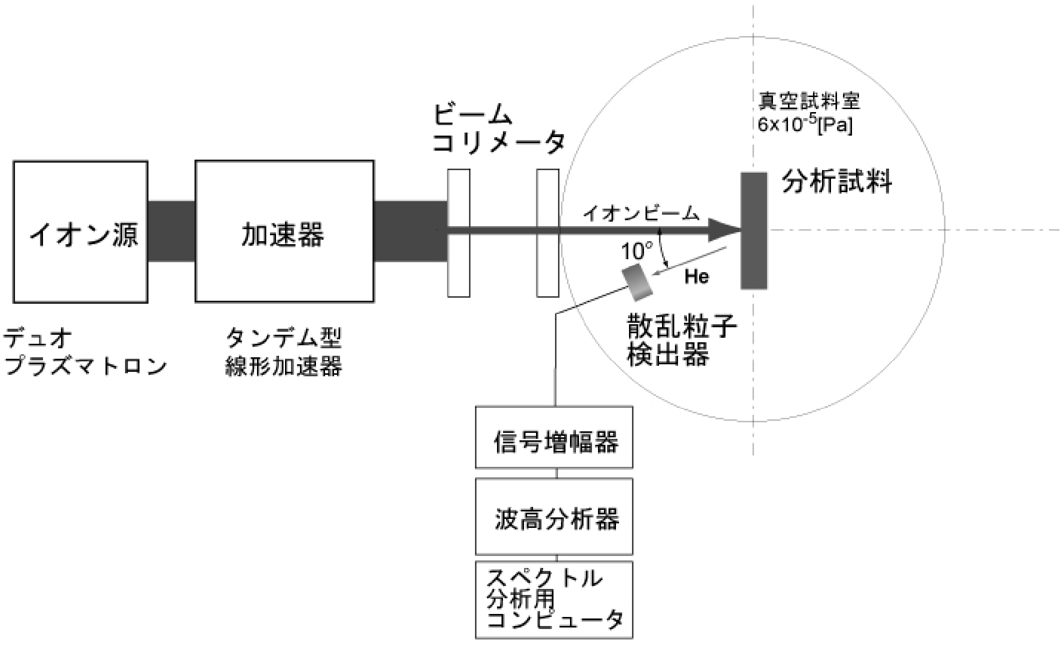
- 測定によって平板状試料表面の元素の種類、存在深さ、存在量がわかる。
- 原子核の質量が測定されるので同位体を分離して測定できる。
- 高エネルギーイオンビームを細く収束するのが難しいため 1 mm 程度の範囲にわたる照射領域（深さ方向は 1μm程度）の平均測定となる。
- 無機結晶試料の場合、測定によって極僅かの欠陥が試料に導入される
- プローブのエネルギーが固体中のさまざまな励起状態のエネルギーレベルよりもはるかに高いので電子との多体相互作用は平均的なエネルギー減衰として簡単に扱うことができる。また背景雑音の影響も受けにくい。

ということになる。

iv) 実験計測機器の概要

本節では高速イオンプローブ後方散乱法を実現するために用いられたシステムについて最小限の紹介を行う。各要素の詳細は文献[3][4][5]に譲る。

高速イオンビームを用いた試料の分析は次のような機器を用いて行われる（図(iv)-1）。



加速器	タンデム方式線形加速器（日新ハイボルテージ（株）製） シェンケル回路による高電圧発生 GVM フィードバック制御による安定化 Ar ガスチャージストリッパ Li 蒸気による負イオン生成
加速電圧	0.2-1.7MV 連続可変
ビームエネルギー	0.4-3.4MeV（1 価イオン）；0.6-5.1MeV（2 価イオン）
エネルギー分布	±1kV(RMS)以内
最大定格ビーム電流	$^{1}H^{+}$ $^{4}He^{+}$ などの 1 価イオンに対して 20nA

図(iv)-1　高速イオンビームを用いた試料分析系の模式図

プローブイオンはデュオプラズマトロンイオン源で生成され、線形 2 連(タンデム方式)加速器で望みの速度まで加速され、試料分析室へ導かれる。試料分析室内に置かれた 4 軸ゴニオメータには試料台が取り付けられており、試料法線に対するビームの入射角度を調整することができる。散乱や反跳粒子のエネルギーは試料分析室内に設置された位置可変の半導体検出器を用いて検知され、電流パルスに変換されて汎用コンピュータを利用したスペクトル分析器で分析される。以上に述べた要素のほかに、システムにはイオンを収束、選択するイオン光学系と、全体を高真空に保つための真空装置、水還流式冷却（恒温）装置などが付随する。本研究で用いられる 2 連（タンデム）加速器では、被加速

粒子を負イオンとして入射し、初段の加速を終了した後、被加速粒子から電子を剥ぎ取って陽イオンとして 2 段目の加速を行う。このようにすると負イオン生成のためのアルカリ金属蒸気セルの保守が面倒という不利はあるが、同じ加速電圧で、１段加速の２倍(1 価イオンに対して)または 3 倍（2 価イオンに対して）のエネルギーを持つ粒子ビームを生成することができる。

参考文献

[1] H. Geiger and E. Marsden, "*On a Diffuse Reflection of the α-Particles*"
Proc. Roy. Soc. vol. 82, pp. 495-500 (1909).

[2] E. Rutherford ,"*The Scattering of α and β Particles by Matter and the Structure of the Atom*"
Phil. Mag, vol. 21, pp. 669-688 (1911).

[3] J.R. Tesmer and M. Nastasi eds. *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*, Materials Research Society, Pittsburgh, (1995).

[4] W.K. Chu, J.W. Mayer and M.-A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry,* Academic Press, NY, (1978).

[5] MeV イオンビーム装置（NT-1700S）取扱説明書(97NHM-9027)　第 1 巻－第 3 巻, 日新ハイボルテージ(株),群馬県前橋市, 1997 年.

第１章　高速イオンプローブ後方散乱法による組成分析の定量的な記述
ー　散乱エネルギー分配係数、散乱断面積、阻止能

以下の節で、高速イオンプローブ後方散乱法による高精度組成分析を支える３つの理論的枠組みについてより定量的に述べる。

（１）散乱エネルギー分配係数（K ファクタ）と質量分解能について
（２）散乱断面積と散乱の確率過程、誤差および感度について、
（３）プローブのエネルギー損失と散乱深さ測定について

１－１　散乱エネルギー分配係数（K ファクタ）と試料元素同定、質量分解能

高速イオンプローブと試料の表面近傍にある原子核との間の衝突は、古典力学的２体弾性衝突[5]としてよく表される。古典力学的２体弾性衝突問題は、重心座標系に移すと、換算質量 μ の一個の粒子が粒子間相互作用のポテンシャルの場で運動する１体問題に帰着し、理論的取り扱いに便利であることが知られている。本論文においては実験室座標系の方が実験との対応の便が良いので特に断りがない限り座標系には実験室座標系を用いる。

1-1-1　原子核質量の同定と散乱エネルギー分配係数

本節では実験室系座標における散乱エネルギー分配係数（K ファクタ）の式を導出する。

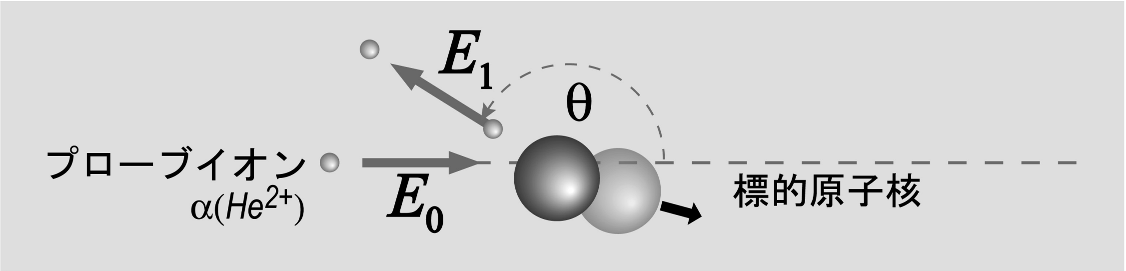
いまエネルギー E_0 のヘリウムイオンが、試料表面近傍の原子核によって弾性的に後方散乱された後のエネルギーを E_1 とするとき、E_0 と E_1 との比を kinematic factor という。日本語では動力学的係数と直訳されることもあるが、通常そのまま K ファクタと呼ばれることが多い。本論文では「散乱エネルギー分配係数」と呼ぶことにする。すなわち、散乱エネルギー分配係数 K は

$$K \equiv \frac{E_1}{E_0} \qquad \text{式 1-1-1-1}$$

と定義される。

散乱が弾性的であるとすると、散乱後のプローブエネルギー E_1 はエネルギー保存則と運動量保存則から直ちに導かれる。したがって、散乱エネルギー分配

係数 K は、プローブイオンの質量 m、プローブイオンを散乱した標的原子核の質量 M と、プローブイオンが散乱された角度 θ（または衝突パラメータ）の関数として陽に求められる。したがって、E_0 を知っているので、ある角度 θ の位置に検出器を置いて、後方散乱イオンのエネルギー E_1 を測定すればその E_1 をあたえるような K が求まり、プローブが衝突した相手の原子核の質量がわかる。これが後方散乱法による元素同定の原理である（図 1-1-1）。散乱エネルギー分配係数（K ファクタ）は次節で示すように計算される。



$$k(\theta,\beta) \equiv \frac{E_1}{E_0} = \left(\frac{\beta\cos(\theta) + \sqrt{1-\beta^2 \sin^2(\theta)}}{1+\beta} \right)^2$$

E_1: 衝突後のプローブイオンエネルギー
E_0: 衝突前のプローブイオンエネルギー
θ: 散乱角

$$\beta \equiv \frac{(\text{プローブ質量})}{(\text{標的原子核質量})}$$

図 1-1-1　散乱エネルギー分配係数（K ファクタ）の定義
プローブイオン質量が標的原子核質量よりも軽い場合について模式的に示す。

1-1-2 散乱エネルギー分配係数（K ファクタ）の計算

いま MeV 領域のエネルギーを持つ入射プローブイオンが、試料最表面に存在する原子に衝突し、この原子核を跳ね飛ばして自身は角度 θ の位置に散乱されたとしよう。入射プローブ原子核の質量を m、試料中にあってプローブを散乱した原子核の質量を M とする。入射粒子がはじめに持っているエネルギーを E_0

とし、実験室座標系で標的粒子ははじめに静止[1]しているものとする。入射粒子の初速度を $\mathbf{v_0}$ とすると、

$$E_0 = \frac{1}{2} m |\mathbf{v_0}|^2 \qquad \text{式 1-1-2-1}$$

である。プローブ粒子のエネルギーは十分高く、標的原子核の周りの電子との相互作用はひとまず無視できる。また入射プローブイオンの周りの電子の質量や、プローブイオンの相対論的質量増加は無視できる[2]。

散乱エネルギー分配係数（K ファクタ）は

$$K \equiv \frac{E_1}{E_0} = \frac{\frac{1}{2} m |\mathbf{v_1}|^2}{\frac{1}{2} m |\mathbf{v_0}|^2} = \frac{|\mathbf{v_1}|^2}{|\mathbf{v_0}|^2} \qquad \text{式 1-1-2-2}$$

と定義される。運動量が保存されるから、

$$m\mathbf{v_0} = m\mathbf{v_1} + M\mathbf{V} \qquad \text{式 1-1-2-3}$$

またエネルギーが保存されるので、

$$\frac{1}{2} m \mathbf{v_0}^2 = \frac{1}{2} m \mathbf{v_1}^2 + \frac{1}{2} M \mathbf{V}^2 \qquad \text{式 1-1-2-4}$$

以上の式から **V** を消去する。

$$\beta = \frac{m}{M} \qquad \text{式 1-1-2-5}$$

とおくと式 1-1-2-3 は、

$$\mathbf{V} = \beta(\mathbf{v_0} - \mathbf{v_1}) \qquad \text{式 1-1-2-6}$$

---

[1] 1MeV の α 粒子に対するエネルギー分解能が 10-30keV の検出系を使うとき、格子振動に付随する運動は観測できないから標的が平均位置に静止しているとしてよい。

[2] 電子の静止質量は α 粒子静止質量の約 7300 分の 1 であり、また[MeV/c^2]単位で表した α 粒子質量は 3727[MeV/c^2]であるから数 MeV の領域では相対論的質量増加は無視してよい。

式 1-1-2-4 は、

$$\mathbf{v_0}^2 = \mathbf{v_1}^2 + \frac{1}{\beta}\mathbf{V}^2 \qquad \text{式 1-1-2-7}$$

式 1-1-2-6 より、

$$\mathbf{V}^2 = \beta^2(\mathbf{v_0}^2 + \mathbf{v_1}^2 - 2|\mathbf{v}_0||\mathbf{v}_1|\cos\theta) \qquad \text{式 1-1-2-8}$$

これを式 1-1-2-7 に代入すると、

$$\mathbf{v_0}^2 = \mathbf{v_1}^2 + \beta(\mathbf{v_0}^2 + \mathbf{v_1}^2 - 2|\mathbf{v}_0||\mathbf{v}_1|\cos\theta) \qquad \text{式 1-1-2-9}$$

両辺を $\mathbf{v_0}^2$ で割ると、

$$1 = \frac{\mathbf{v_1}^2}{\mathbf{v_0}^2} + \beta\left(1 + \frac{\mathbf{v_1}^2}{\mathbf{v_0}^2} - 2\frac{|\mathbf{v}_1|}{|\mathbf{v}_0|}\cos\theta\right) \qquad \text{式 1-1-2-10}$$

したがって、

$$1 = K + \beta(1 + K - 2\sqrt{K}\cos\theta) \qquad \text{式 1-1-2-11}$$

$\sqrt{K}$ (>0)について解くと、

$$\sqrt{K} = \frac{\beta\cos(\theta) \pm \sqrt{1-\beta^2\sin^2\theta}}{1+\beta} \qquad \text{式 1-1-2-12}$$

となるが、$\sqrt{K}$ は速度の絶対値の比で正の実数であるから、

$$\frac{1}{\beta} > |\sin\theta| \qquad \text{式 1-1-2-13}$$

かつ

$$\beta\cos\theta \pm \sqrt{1-\beta^2\sin^2\theta} > 0 \qquad \text{式 1-1-2-14}$$

でなければならない。

[i] $0 < \beta \leq 1$ のとき、すなわちプローブイオンの質量が標的より軽いとき、

式 1-1-2-13（実数条件）は $|\sin\theta| < 1 \leq \dfrac{1}{\beta}$ であるから自動的に満たされる。

式 1-1-2-14（正数条件）によって式 1-1-2-12 の複号の正の方のみが成り立つ。

[ii] $\beta > 1$ のとき、すなわちプローブイオンの質量が標的より重いとき、

式 1-1-2-13 の実数条件より、$|\sin\theta| \leq \dfrac{1}{\beta}$ をみたすような $0 \leq \theta \leq \theta_c \leq \dfrac{\pi}{2}$、

$\dfrac{\pi}{2} \leq \theta_c \leq \theta \leq \pi$ を満たす θ しか実現できない。

一方、式 1-1-2-14（正数条件）については、$0 \leq \theta \leq \theta_c \leq \dfrac{\pi}{2}$ でしか成立しない。これは物理的に言い換えるならばプローブが標的より重いとき後方散乱しないという意味である。±の複号に関して言えば $0 \leq \theta \leq \theta_c \leq \dfrac{\pi}{2}$ であるような θ に関しては、両方とも成立する。従って同じ前方散乱角 θ に対して K が２つある。これは衝突パラメータの異なる２つの場合に対応している。たとえば、散乱角が 0 度の時というのは、2 通りあって、一つは、衝突パラメータが大きく、入射粒子が標的粒子をかすめるように直進する場合でこのとき反跳角は 90 度付近で標的粒子をほぼ真横にはじき飛ばす。もう一方は、入射粒子が標的粒子に真正面から衝突する場合で、このときも入射粒子は直進する。このとき反跳角は 0 度である。

散乱エネルギー分配係数 K（K ファクタ）について以上をまとめると、

[i] $0<\beta\leq 1$,すなわちプローブイオンの質量が標的より軽いとき、$0\leq\theta\leq\pi$ であるような散乱角 θ に対して、散乱エネルギー分配係数 K は、

$$K=\left(\frac{\beta\cos(\theta)+\sqrt{1-\beta^2\sin^2\theta}}{1+\beta}\right)^2 \qquad \text{式 1-1-2-15}$$

と表される。一方、

[ii] $\beta>1$ 、すなわちプローブイオンの質量が標的より重いとき、$0\leq\theta\leq\theta_c\leq\frac{\pi}{2}$ 、$\theta_c=\arcsin\left(\frac{1}{\beta}\right)$ であるような前方散乱角 θ に対して、

$$K=\left(\frac{\beta\cos(\theta)\pm\sqrt{1-\beta^2\sin^2\theta}}{1+\beta}\right)^2 \qquad \text{式 1-1-2-16}$$

と表され、同じ β 、θ にたいして 2 種類の K 値が定まる。

[i]の場合は後方散乱分析法で重要な式であり、[ii]の場合は水素前方反跳分析法で重要な式である。

1-1-3　散乱エネルギー分配係数 K（K ファクタ）の値

図 1-1-3 に質量数 4 のヘリウムイオン($^4He^+$,$^4He^{2+}$)をプローブに用いた場合の散乱エネルギー分配係数（K ファクタ）の値をいくつかの例と共に示す。試料表面の重い原子核によって散乱を受けたプローブのエネルギーは高く、試料表面の軽い原子核によって散乱を受けたプローブのエネルギーは低い。したがって、散乱後のプローブのエネルギーを測定することによって散乱を起こした原子核の質量が同定できる。

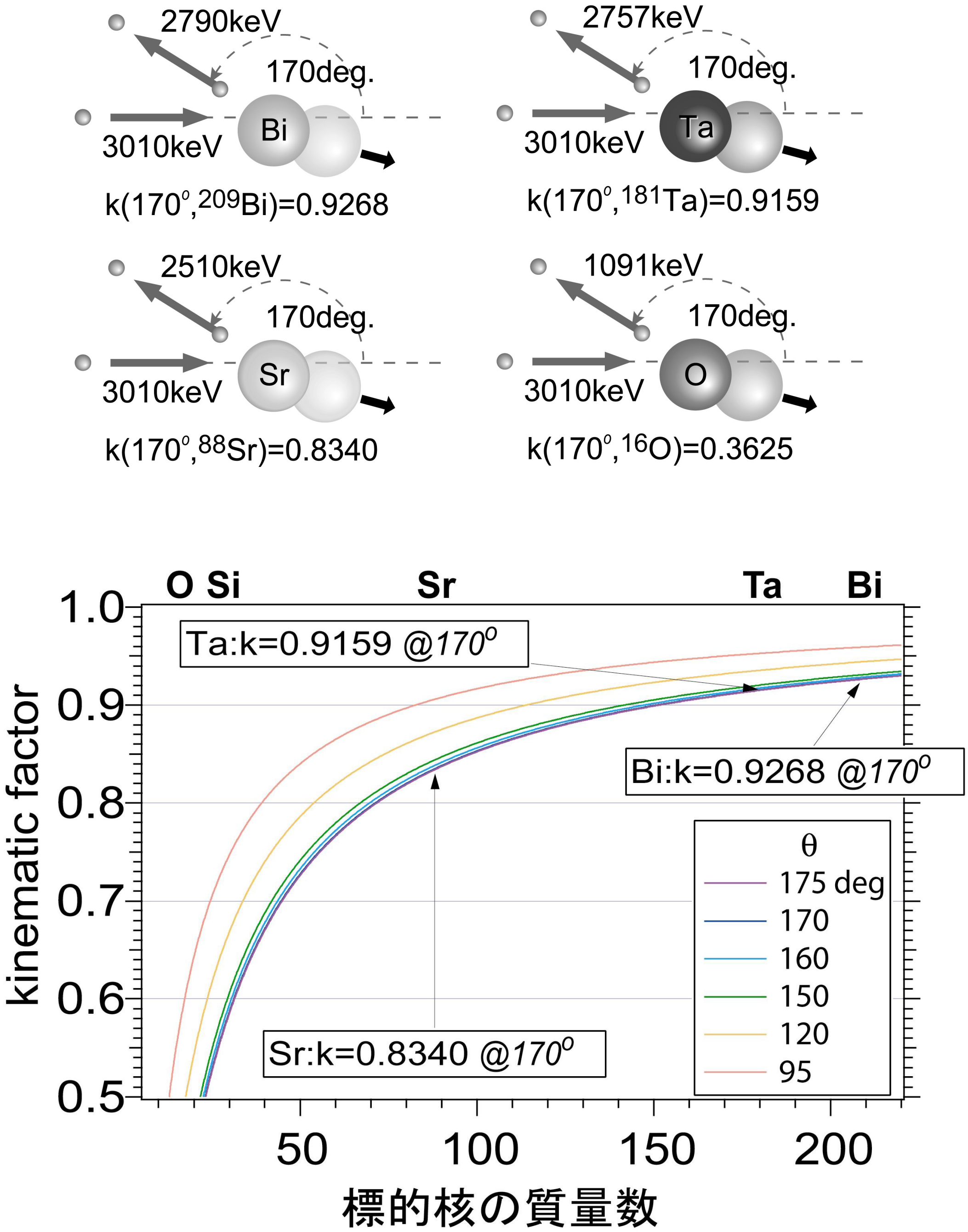


図 1-1-3　散乱エネルギー分配係数（K ファクタ）の値といくつかの具体的な例

1-1-4　散乱エネルギー分配係数（K ファクタ）と質量分解能

図 1-1-4 に質量数 4 のヘリウムイオン($^4He^+$,$^4He^{2+}$)をプローブに用いた場合の散乱エネルギー分配係数（K ファクタ）を標的核質量数に関して微分したもの(dK/dM)を両対数スケールで示す。散乱角 170 度のとき、M=16 の酸素に関して $\left.\left(\frac{dK}{dM}\right)\right|_{M=16} = 0.024$ であり、単位質量数あたり K ファクタが 0.024 変化する。したがって、1MeV のプローブイオンを用いた場合、^{16}O と ^{17}O 同位体について 24keV の散乱エネルギー差となって表れる。シリコン検出器を用いた検出系のエネルギー分解能は 10-30keV(FWHM)=4-13keV(RMS)程度であるから、試料表面の酸素について ^{16}O と ^{17}O 同位体を分離することは容易である。一方、^{207}Pb について $\left.\left(\frac{dK}{dM}\right)\right|_{M=207} = 0.00034$ であるから 1MeV のプローブイオンを用いた場合、単位質量数変化あたり 340eV のエネルギー差しかない。したがって、Pb については同位体分離のみならず質量数が近い原子核、たとえば ^{209}Bi との分離も容易ではない。

散乱エネルギー分配係数（K ファクタ）の中で問題になるのは質量そのものではなく、プローブと標的との質量の比 β である。したがって、重い元素に対する質量分解能を改善するためにはプローブに重いイオンを用いればよいことがわかる。このような意図で行われる重イオンプローブを用いた RBS 法は HIRBS(Heavy ion-RBS)[3]と呼ばれる。

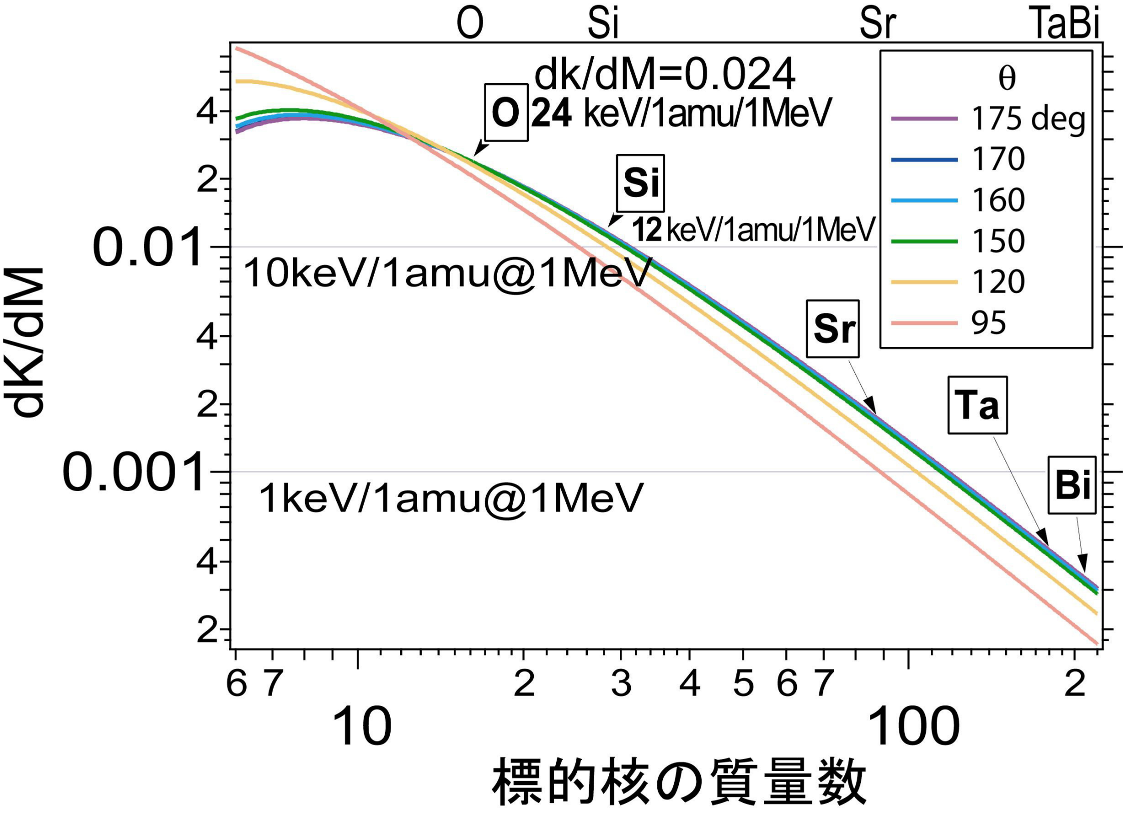


図 1-1-4　散乱エネルギー分配係数（K ファクタ）と質量分解能

１－２　散乱断面積、微分散乱断面積と存在量、検出感度

本節では散乱断面積と検出感度について述べる。Rutherford 散乱断面積の定義や導出は文献[3-5]に譲る。

1-2-1　微分散乱断面積、元素存在密度と後方散乱収量

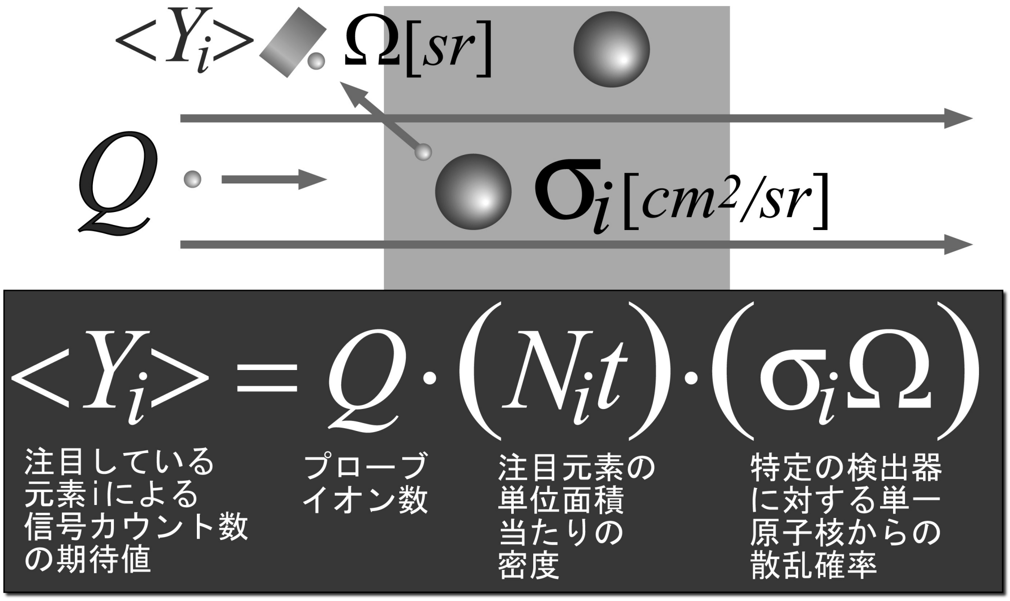


図 1-2-1　特定元素 i によるスペクトルのカウント寄与 $<Y_i>$ と 存在密度との基本関係

プローブが透過する際のエネルギー減衰が無視できるような、厚さ t[cm]の極薄膜試料中に、注目している元素 i が原子密度 N_i [atoms/cm^3]で存在していたとしよう。N_i が測定で求めたい量である(図 1-2-1)。

入射粒子が散乱角 θ 方向の立体角 $d\Omega$ に散乱されるとき、微分散乱断面積 $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ と $d\Omega$ に対する散乱確率との間には次のような関係がある。

$$(d\Omega\text{に散乱される確率}) = \frac{d\Omega\text{に散乱される粒子数}}{\text{単位面積毎の入射プローブ数}} = \frac{d\sigma}{d\Omega} \cdot d\Omega \cdot N_i t$$

（式 1-2-1-1）

測定に小立体角の検出器を採用するとき微分散乱断面積の代わりに平均微分散乱断面積

$$\sigma(\theta)=\frac{1}{\Omega}\int_{\Omega}\frac{d\sigma}{d\Omega}d\Omega \qquad \text{式 1-2-1-2}$$

を定義して用いると都合がよい。検出器の立体角が小さい極限において平均微分散乱断面積は微分散乱断面積に等しい。本研究で用いられる固体検出器の立体角 Ω は 10^{-2}[sr]以下と小さいので、$\sigma(\theta)$ と $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ とを近似的に同一視する。

単位面積あたりの照射プローブ数を Q とすると、式 1-2-1-1 から直接、極薄膜中の元素 i によって散乱され検出されるプローブの平均値 $<Y_i>$ は

$$<Y_i>=\sigma(\theta)\cdot\Omega\cdot Q\cdot N_i t \qquad \text{式 1-2-1-3}$$

で与えられることがわかる。

1-2-2 ラザフォード微分散乱断面積

実験室座標系におけるラザフォード微分散乱断面積は、SI 単位系で、

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}=\left(\frac{Z_1Z_2e^2}{4(4\pi\varepsilon_0)E}\right)^2\frac{4}{\sin^4\theta}\frac{\left(\sqrt{1-\beta^2\sin^2\theta}+\cos\theta\right)^2}{\sqrt{1-\beta^2\sin^2\theta}} \qquad \text{式 1-2-2-1}$$

と表される。[3-5]

図 1-2-2 に $^4He(Z_1=2)$イオンに対する ^{209}Bi ($Z_2=83$)原子核の微分散乱断面積を散乱角 90 度から 180 度の範囲で図示する。図中 b（barn）という単位は微小面積の単位であり、1[b] = 10^{-24}[cm^2]である。散乱断面積はプローブエネルギーの 2 乗に逆比例するので、1MeV の場合と 3MeV の場合とを比べると 1MeV では 3MeV の場合の 9 倍になっている。また、散乱角 170 度と 100 度を比較した場合、100 度の方が 170 度の場合の約 3 倍になっている。したがって Rutherford 弾性散乱を利用して元素分析を行おうとする場合、感度改善の観点からはプローブのエネルギーを下げ、散乱角を小さくすることが効果的である。ただし、最大測定深さなどが犠牲になる。

ラザフォード散乱断面積の式は散乱角 θ について $\sin^4\theta$ に逆比例する項を含んでおり、θ を 90 度から 0 度に向かって（前方散乱の範囲で）小さくしていく

と発散する。（θ→180 度の極限では収束する）前方小角散乱の際の散乱断面積の増大は表面付近の元素に対する感度改善に利用できそうに思われるが、小角散乱では衝突係数が大きいために標的原子に付随する内殻電子の遮蔽効果を考慮する必要があり、散乱断面積がラザフォードの値ではなくなることや、標的核同士が互いの陰に隠れないという仮定が崩れてしまうこと、プローブイオンによるスパッタリング効果などの問題があり、水素前方反跳に関する場合以外は本研究では取り扱わない。

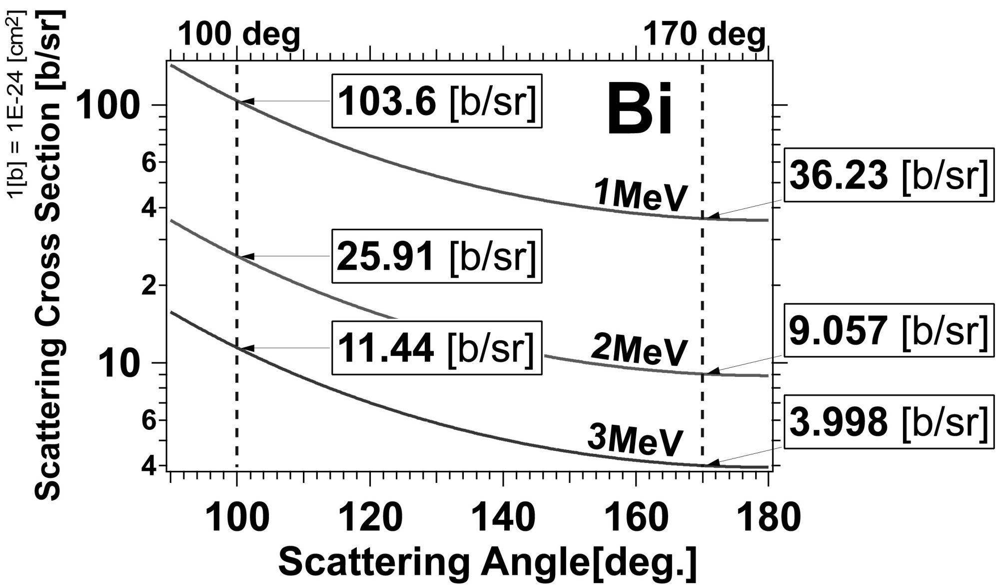


図 1-2-2　散乱角 90 度から 180 度の範囲にわたる $^{4}He(Z_1=2)$イオンに対する $^{209}Bi\ (Z_2=83)$原子核の微分散乱断面積

1-2-3 ラザフォード微分散乱断面積の有効エネルギー範囲

ラザフォード散乱断面積が実際の現象を記述するのに有効であるためには、プローブと標的核との相互作用が互いの正電荷によるクーロン反発力に支配されるという仮定が成り立つ必要がある。核力の到達範囲は極短く、プローブ核と標的核とが「接触」する場合に核力が影響すると大まかに考えると、核力の影響を避けるために最近接距離 d は標的核半径 r_n とプローブ核半径 r_n'の和よりも大きくなければならない。一方、電子による遮蔽効果を避けるためには最近接距離 d は標的原子の内殻軌道半径よりも小さくなければならない。

ラザフォード散乱における最近接距離 d は、

$$d = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{E} \qquad \text{式 1-2-3-1}$$

と求められる。ここで e^2=14.4[eV Å]である。また、核半径 r_n は質量数の 1/3 乗に比例するとする標準的な見積もり[6]によると、標的核の質量数を A としたとき、

$$r_n = 1.2 \times 10^{-5} A^{\frac{1}{3}} [\text{Å}] \qquad \text{式 1-2-3-2}$$

程度である。一方、最内殻軌道半径 r_K は、Bohr 半径を a_0=0.53[Å]とすると、

$$r_K = \frac{a_0}{Z_2} [\text{Å}] \qquad \text{式 1-2-3-3}$$

と見積もられる。したがって、$(r_n + r_n') < d < r_K$ という条件から、

$$\frac{Z_1 {Z_2}^2 e^2}{a_0} < E[eV] < \frac{Z_1 Z_2 e^2}{1.2 \times 10^{-5} (A^{\frac{1}{3}} + A'^{\frac{1}{3}})} \qquad \text{式 1-2-3-4}$$

と Rutherford 散乱が成立するための条件が大まかに見積もられる。

^{4}He(Z_1=2)プローブが ^{28}Si(Z_2=14)に入射するとき、下限のエネルギーE_{low}は、

$$E_{low}(Si) = \frac{2 \cdot 14^2 \cdot 14.4}{0.53} \approx 10[keV] \qquad \text{式 1-2-3-5}$$

一方、上限エネルギーE_{high}は、

$$E_{high}(Si) = \frac{2 \cdot 14 \cdot 14.4}{1.2 \times 10^{-5} (28^{\frac{1}{3}} + 4^{\frac{1}{3}})} \approx 7.5[MeV] \qquad \text{式 1-2-3-6}$$

と見積もられる。

1-2-4 低エネルギー領域におけるラザフォード微分散乱断面積の補正係数

文献上の実験データによれば、実際には式 1-2-3-5, 1-2-3-6 で見積もられる上限および下限エネルギーよりそれぞれ低いエネルギー[7]、高いエネルギー[8]でラザフォード散乱からのずれが生じ始めることが知られている。低エネルギー側の不一致は、プローブが標的核の最内殻軌道半径より内側に入り込むまで接近の間は常に遮蔽されているということと、量子力学的な電子の存在確率はボーアモデルで見積もられる軌道半径より内側に広がっているからと説明されて

いる。[9]　L'Ecuyer ら[7]によれば、低エネルギー側における電子による遮蔽効果は、ラザフォード散乱断面積に補正係数 F を掛けたものとして

$$\sigma_{SC} = F_{L'Ecuyer} \cdot \sigma_R \qquad \text{式 1-2-4-1}$$

として取り扱うことができる。その補正係数 F は、

$$F_{L'Ecuyer} = 1 - \frac{0.049 Z_1 Z_2^{\frac{4}{3}}}{E_{CM}} \qquad \text{式 1-2-4-2}$$

として与えられている。ここで E_{CM} は keV 単位で表した重心系座標におけるエネルギーである[1]。実験室系に直すと、

$$F_{L'Ecuyer} = 1 - \frac{0.049 Z_1 Z_2^{\frac{4}{3}}}{E_{LAB}} \left(1 + \frac{M_1}{M_2}\right) \qquad \text{式 1-2-4-3}$$

となる。^{16}O,^{197}Au,^{209}Bi についてこれを図示すると図 1-2-4 のようになる。プローブエネルギーが 1MeV のとき、補正係数はそれぞれ、0.9980(O),0.9661(Au)および 0.9638(Bi)である。1MeV 以上のエネルギーのプローブに対しての補正量は 1-4%程度であることがわかる。 θ >90 度の後方散乱に関しては補正係数の角度依存性は無視してよい[9]。

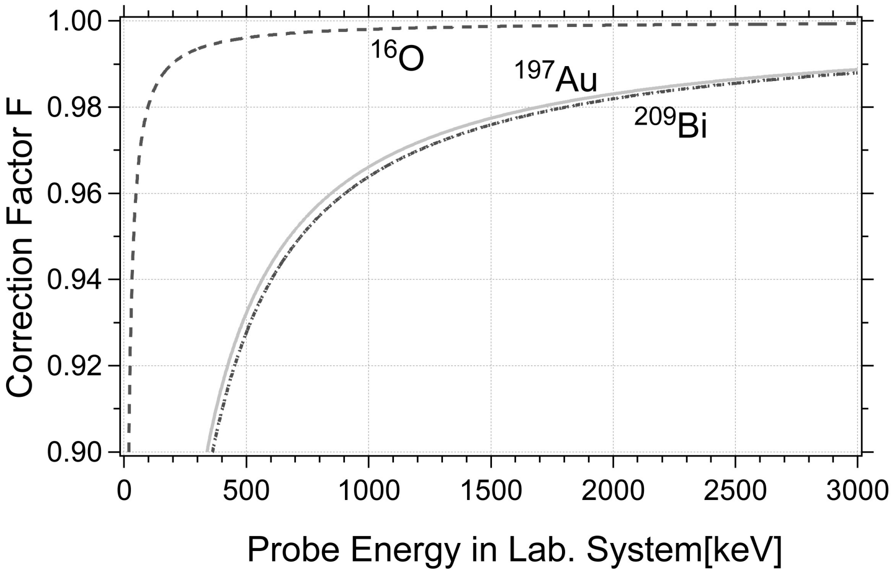


図 1-2-4　L'Ecuyer ら[7]による補正係数を ^{16}O,^{197}Au,^{209}Bi について図示したもの

1 99 年 12 月以降の RUMP ではこの補正が組み込まれている。

1-2-5　測定の確率過程と検出粒子数の統計誤差

高エネルギーイオンプローブの弾性散乱を用いた元素分析法の感度について議論する前に、統計誤差について短い考察をしたい。

プローブイオンによって元素 i を検出する際の確率は微分散乱断面積を用いて式 1-2-1-1 で与えられる。この確率を *P* とおくと、プローブ 1 個を試料に投射したとき、後方散乱プローブを検出器で検出しない確率は、(1-*P*)である。この検出過程は、プローブ間の相互作用は無視できるものとし（独立試行）、プローブが標的元素をスパッタリングすることによる濃度変化を無視できる（一定確率）ものとすれば、Bernoulli 試行とみなせ、測定の結果検出されるプローブ数は 2 項分布をする。この 2 項分布において、イオンビーム測定におけるプローブ照射量は 10^{14} 程度であり試行回数が非常に多く、また散乱確率は小さいから平均値$\langle Y_i \rangle$を持つ Poisson 分布、即ち、

$$P(x) = \frac{\exp(-Y_i)\cdot Y_i^x}{x!} \qquad \text{式 1-2-5-1}$$

と近似することができる[10]。ここで、*P(x)*は測定の結果散乱プローブが *x* 個検出される確率である。このような近似が成り立つとき、検出粒子数の期待値と分散は等しいから検出粒子数のばらつき(RMS)は$\sqrt{Y_i}$ と見積もることができる。

また、$\langle Y_i \rangle$がある程度の大きさになるとこの Poisson 分布はガウス分布

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi Y_i}}\exp\frac{-(x-Y_i)^2}{2Y_i} \qquad \text{式 1-2-5-2}$$

で近似することができる。図 1-2-5 に Y_i=30 の場合の Poisson 分布と Gauss 分布とを示す。期待値が 30 カウントの Poisson 分布は、Gauss 分布でよく近似できることがわかる。

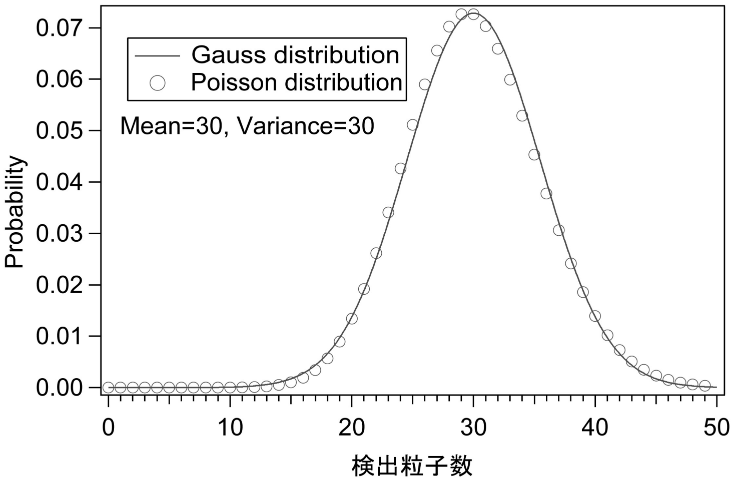


図 1-2-5　Y_i=30 の場合の Poisson 分布と Gauss 分布

1-2-6　検出感度の見積もり

本節では、イオンプローブの弾性散乱を利用した元素分析の感度について考察する。

E=1[MeV]の ^{4}He プローブを ^{16}O(Z=8)と ^{209}Bi(Z=83)に衝突させた場合、θ=170 度方向へのラザフォード微分散乱断面積はそれぞれ、

^{16}O(Z=8)に対して：　0.2964×10^{-24}　[cm^2/sr]

^{209}Bi(Z=83)に対して：　36.23×10^{-24}　[cm^2/sr]

であり、^{209}Bi(Z=83)の微分散乱断面積の方が ^{16}O(Z=8)に比べて 122 倍大きい。

これは、極薄膜中に同じ密度で存在する ^{209}Bi と ^{16}O とをこの条件で測定をした場合、^{209}Bi からの後方散乱粒子数が ^{16}O に比べて 122 倍多いことを意味している。したがって、この条件では ^{209}Bi に対する検出感度は ^{16}O に比べて 122 倍であると考えられる。

検出感度や検出精度は「絶対量でいくらあればその元素の存在を確定できるか？」という問題や「ある元素のどれだけの量の違いを識別できるか？」という問題に対する答えである。したがって直感的には、検出しようとする元素の微分散乱断面積、プローブエネルギーと散乱角、検出器の立体角、プローブ種類と標的元素に依存すると思われる。それ以外にも試料の組成にも依存する。

たとえば、鉛の母材中にビスマスが少量均等に拡散しているとして、エネルギー分解能が十分でなければスペクトル上でビスマスと鉛の寄与の分離が困難なので、ビスマスの存在を確定することは難しい。ここでは質量分離の問題は避けて軽い元素基板表面に極微量の重金属がついている場合について考える。スパッタリング過程による微量重元素の損失と後方散乱検出との競合による検出感度の定義が Feldman[11]によって与えられている。以下、Feldman の議論に沿って本研究で用いた実験系の感度の大まかな見積もりを試みる。

単位面積あたり N_s 個の原子を持つ薄い層（1 原子層以下でもよい）を考える。単位面積あたりの後方散乱プローブ粒子の期待値$<\mathrm{Y}>$は、単位面積あたりの入射プローブ数を Q,　検出器の立体角を Ω、平均微分散乱断面積を $\sigma(\theta)$ とするとき、定義によって

$$< \mathrm{Y} >= Q \cdot N_s \cdot \sigma(\theta)\Omega \qquad \text{式 1-2-6-1(1-2-1-3)}$$

である。このとき、プローブによるスパッタリングによって単位面積の試料表面から失われる重元素量 $\varDelta N_s$ は、プローブによるスパッタリング収量を$<Y_{sp}>$とすると、

$$\varDelta N_s = \mathrm{Q} < Y_{sp} > \qquad \text{式 1-2-6-2}$$

である。プローブイオンによるスパッタリング過程はプローブによる直接叩き出し以外の様々な効果が関係する複雑な過程であり、$<Y_{sp}>$は単純に遮蔽クーロンポテンシャルの全散乱断面積から決まる量というわけではない[11]。

スパッタリングによって失われる重元素の量は、もともとの存在量以下でなくてはならないから、

$$N_s > \varDelta N_s \qquad \text{式 1-2-6-3}$$

したがって、単位面積あたりのプローブイオン照射量 Q の上限は

$$Q < \sqrt{\frac{1}{\sigma(\theta)\Omega} \frac{< Y >}{< Y_{sp} >}} \qquad \text{式 1-2-6-4}$$

ということになる。Q に上限があるので、イオンビーム分析で検出可能な下限 N_{s0} が Q によらず定まり、

$$N_{s0} = \sqrt{\frac{< Y_{sp} >< \mathrm{Y} >}{\sigma(\theta)\Omega}} \qquad \text{式 1-2-6-5}$$

となる。

Si 基板上に蒸着された Au(Z=79)について、N_{s0} を見積もると次のようになる。エネルギー1MeV の He イオンを $8\times10^{14}cm^{-2}$ 照射し、散乱角 170 度の位置におかれた立体角 2msr の検出器で検出することを考える。Au のラザフォード散乱断面積は、33 b/sr である。MeV 領域の軽イオンに対するスパッタリング収量$<Y_{sp}>$は 10^{-3} 程度[11]であるといわれている。検出量に±10%の精度を保障するためには 100 カウントあれば十分である（1-2-5 節参照[2]）。

ビームは試料に垂直入射するものとして、ビーム直径を 1mm、ビーム照射面積を $8\times10^{-3}cm^2$ とするとき、ビーム照射面積あたり 100 カウントを単位面積あたりのカウント数に換算すると $100/(8\times10^{-3}cm^2)=1.3\times10^4$ カウントである。

$$N_{s0}^*(Au)=\sqrt{\frac{10^{-3}\cdot 1.3\times10^4}{2\times10^{-3}\cdot 33\times10^{-24}}}=1.4\times10^{13}[cm^{-2}] \qquad \text{式 1-2-6-6}$$

Si(100)面の単原子層の面積密度が、6.8×10^{14} cm^{-2} であるので、その約 50 分の 1(2%)程度の Au が 10%の誤差で定量できることになる。このとき、Au が散逸してしまう Q の上限は、$Q<1.4\times10^{16}[cm^{-2}]$ であり、ビーム照射面積 $8\times10^{-3}cm^2$ あたりに直すと $\frac{1.1\times10^{14}}{6.2\times10^{12}}\approx 18[\mu C]$ である。

すなわち、本研究で用いた実験系において、「Si 基板上に $1.4\times10^{13}[cm^{-2}]$ の Au 原子が存在するとき、$1.4\times10^{16}[cm^{-2}]$ (He^+で直径 1mm のビームを用いた場合約 $18[\mu C]$)のプローブを照射すると、100±10 カウント得られ、10%の精度で Au 量を定量することができる。この測定後にはそもそも存在した Au は散逸してしまう」ということがおおまかに見積もられた。

---

[2] 厳密に言えば試料の組成が刻々と変化していく場合の測定では Bernoulli 試行（確率一定の独立な試行の繰り返し）という 2 項分布の仮定が破れているから、このような希薄試料測定の場合の統計性についてはあらためて論じる必要がある。

１－３ 厚い試料の分析、元素の深さ分布と試料の阻止能

前節の散乱断面積と元素の存在密度との関係との議論においては、試料の最表面の薄い領域（Si の場合 30nm 程度）の分析について議論した。厚い試料内部の分析には最表面領域の分析で無視してきた電子とプローブとの相互作用が重要になる。

1-3-1 試料の阻止能－試料通過によるプローブエネルギーの減衰

プローブイオンは試料の最表面だけでなく試料表面からμm程度の深さまで侵入し、深い位置における元素の種類と存在量についての情報を引き出すことができる。表面から深い位置（Si の場合１μm程度）にわたる内部の元素組成を測定し、元素の深さ分布を得るためには試料を表面に平行な面に挟まれた仮想的な薄片にわけて層毎に定量分析を段階的に行えばよい（図 1-3-1）。その際注意すべきことは、入射粒子は表面付近の浅い層を通過してくる間に、電子衝突と核前方散乱とによって、エネルギーをいくらか失い、エネルギーと入射角の統計的広がりが大きくなること、および、後方散乱粒子が表面から脱出するまでの間に入射時と同様にエネルギーを失い、そのエネルギーと出射角の広がりが大きくなることである。スペクトル計算プログラムを設計するときにはこの分割をどのように最適化し、記憶容量と計算速度を有利にするかということが設計の要点[12-14,22]の一つである。本節ではこのコード化の問題には立ち入らず、分割幅が無限小の極限について連続モデルで簡単に記述する。

いま、平板状試料に試料の法線と角度 α をなしてエネルギーE_0 のプローブイオンビームが入射するとしよう。このとき試料の表面から測った深さ x におけるプローブイオンのエネルギーE は、試料中を単位長さ通過する際に失うエネルギーの積分として次の式で与えられる[3,4]。

$$E(x) = E_0 - \int_0^{x/\cos\alpha} \frac{dE}{dx'}\big(E(x')\big)dx' \qquad \text{式 1-3-1-1}$$

ここで、試料中をプローブが単位距離通過する際に失うエネルギー $S(E) = \dfrac{dE}{dx}$ は試料の阻止能とよばれ、プローブエネルギーE の関数であって本質的に試料毎に固有の量であり、厚さと原子密度が既知の薄片標準試料にプローブイオンビームを照射し、透過してきたプローブのエネルギーを測定することによって実験的に求められる[23-26]。阻止能の単位は[eV/Å]や[keV/nm]などである。

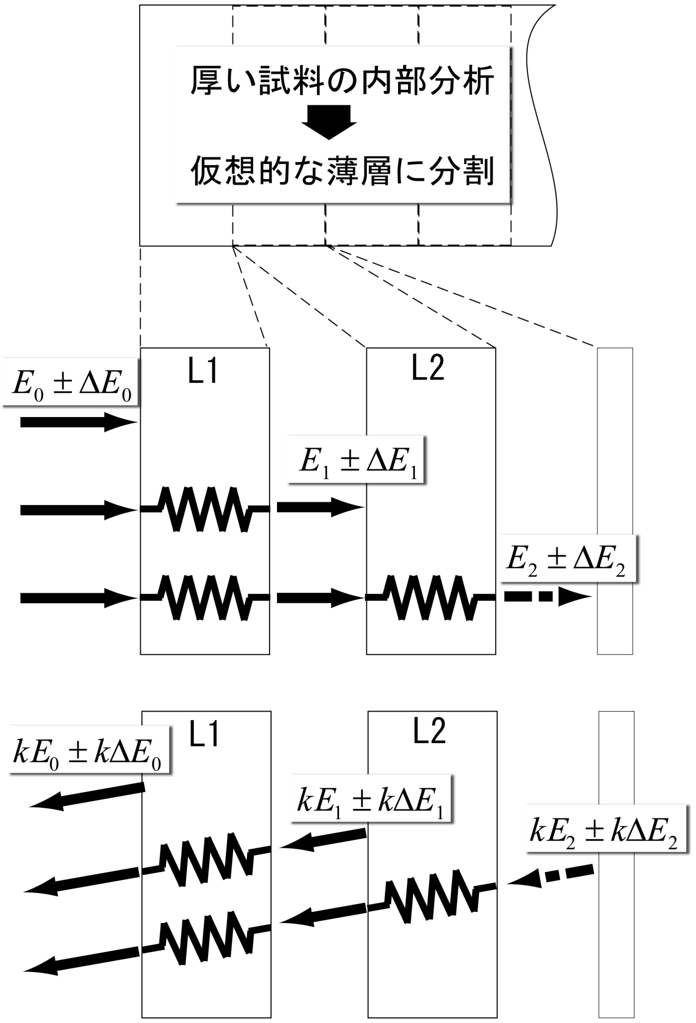


図 1-3-1 厚い試料は仮想的に分割して分析を行う。
試料を通過する入射プローブおよび脱出粒子には主に電子衝突によるエネルギー減衰とエネルギー分布の広がりが起こる。

1-3-2　未知試料の阻止能の線形推定—阻止断面積と Bragg の法則

未知試料の阻止能を線形推定するために、「阻止能 $\dfrac{dE}{dx}$ に対する原子一個あたりの寄与」を求めておくと都合が良い。この量は阻止断面積 ε とよばれ、

$$\varepsilon_i \equiv \frac{1}{N_i}\left(\frac{dE}{dx}\right) \qquad \text{式 1-3-2-1}$$

と表される。ここで、N_i は元素 i の阻止能を求めた単体試料の原子密度である。阻止断面積の単位には[eV/(10^{15} atoms/cm^2)]が通常用いられる。

測定データのない未知試料の阻止能はおよそ次のように線形推定[3,4]する。

a) RBS スペクトルを測定するなどしてスペクトルから未知試料中の含有元素を特定し、カウント数から存在量を求め組成比を決める。
b) それぞれの元素 i の阻止断面積ε_iを純物質についての実験データに基づいて構築された表、あるいは実験データを統一的に説明するようにパラメータを決めた半経験的式から取得する
c) 2 つの元素 i,j からなる系を例にとると、未知試料の組成が $i_m j_n$ であるとき「1 分子」あたりの阻止断面積を $\varepsilon_{i_m j_n}$ として、$\varepsilon_{i_m j_n} = m\varepsilon_i + n\varepsilon_j$ と線形推定する。(「1 分子」単位で考えるときはこのとき m+n=1 になるように正規化する。)

未知試料の阻止能を構成元素の阻止断面積から線形推定する式は阻止能に関する Bragg の法則[15]と呼ばれる。このような線形推定においては、化学結合の違いによる電子状態の違いが無視されている。MeV 領域の高エネルギープローブと相互作用する電子は結合電子、外殻電子、内殻電子のすべてであり、多くの金属化合物や半導体化合物については Bragg 則はよく成り立っていることが確かめられている[15-17]が、相互作用する電子に対する結合電子の比重の大きい低原子番号の有機ガス（C_2H_2 と CH_4 など[18]）や、酸化物中の酸素と酸素分子、窒化物中の窒素と窒素分子[19]の場合最大 20%程度の阻止能の Bragg 則からのずれが報告されている。

このずれを補正するために Ziegler ら[20]は「ケルン CAB(core and bond)モデル[21]による補正法を提案している。これはプローブと相互作用する試料中の電子のうち、閉殻で結合に参加していない内殻電子の寄与と、結合電子の寄与とを分けて考えようというアプローチである。CAB モデルに基づく阻止断面積補正については文献[20]と[3]に譲る。

1-3-3 元素阻止能の半経験的表式－Ziegler-Biersack-Littmark の式

阻止能 $S(E) = \dfrac{dE}{dx}$ は本質的に試料固有の量であるが、単体元素の阻止断面積から Bragg 則を用いて推定できることを述べた。しかし単体元素の阻止断面積 ε_i は

入射粒子の種類やエネルギーに依存するので、プローブ粒子の種類やエネルギー毎に対応する実験データの表を参照しなければならず、計算遂行に不便である。したがって、入射エネルギーの関数として阻止断面積を表す式があると都合がよい。このような式と実験データに基づくパラメータの値は数多く提案されている[22,27-36]。

阻止能の物理的な機構は電子衝突による寄与 $\varepsilon_{el}(E)$ と核衝突による寄与

$\varepsilon_n(E)$ の和であるから、阻止断面積 $\varepsilon(E)$ は次のように表せる。

$$\varepsilon(E) \equiv \frac{1}{N}\frac{dE}{dx} = \varepsilon_{el}(E) + \varepsilon_n(E)$$　式 1-3-3-1

核衝突による寄与の効果はプローブのエネルギーが約 100keV 以下にならないと電子衝突の効果と同じ強さにならないから高速イオンビーム分析においてはそれほど重要ではない（低速イオンのスパッタリング過程では重要になる）。

本研究では得られたスペクトルを解析するにあたり、^{4}He プローブの電子阻止断面積について Ziegler ら [27]によって提案された式（ZBL85 式と略称）、および ^{12}C、^{28}Si について Konac らによって提案[30]された式（KKKNS 式と略称）を用いる。ZBL85 式によるパラメータ定式化は次のようなものである。

電子阻止断面積 ε_{el}(E)をフェルミ速度を基準に Bethe-Bloch の式でよく記述できる「高速側」と、LSS 理論[52]でよく記述できる「低速側」の寄与にわける。

$$\frac{1}{\varepsilon_{el}(E)} = \frac{1}{\varepsilon_{LOW}} + \frac{1}{\varepsilon_{HIGH}}$$　式 1-3-3-2

とおき、

$$\varepsilon_{LOW} \equiv c_1 \cdot V^{c2} + c_3 \cdot V^{c4}$$　式 1-3-3-3

$$\varepsilon_{HIGH} \equiv \frac{c_5}{V^{c6}} \cdot \ln\left(\frac{c_7}{V} + c_8 V\right)$$　式 1-3-3-4

と定義し、実験データに基づいて標的元素毎に c_1-c_8 のパラメータの組を決定する。ここで、V は実験室系における核子あたりのエネルギー E/m_1[keV/amu]である。εの単位は、原子密度で割った阻止断面積表示であれば[eV/(10^{15}atoms/cm^2)]であり、阻止能表示であれば[eV/nm]等である。表 1-3-3 に Si に対する阻止断面積表示の ZBL パラメータを示す。LSS 的な振る舞いを反映して C_4 は約 0.5 であり、Bethe-Bloch 的な振る舞いを反映して C_6 が 1 に近い値になっている。KKKNS 式については文献[30]に譲る。

表 1-3-3　Si に対する ZBL パラメータ（阻止断面積表示）

	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8
ZBL(^{4}He in Si)	2.0720	0.0044516	3.5585	0.53933	1515.2	0.93161	1790.3	0.035198

本研究では、核阻止断面積$\varepsilon_n(E)$については次式[36]を用いる。すなわち、

$$\varepsilon_n = s_n \frac{8.462 Z_1 Z_2 M_1}{(M_1 + M_2)\left(Z_1^{\frac{2}{3}} + Z_2^{\frac{2}{3}}\right)^{\frac{1}{2}}}$$ 式 1-3-3-5

ここで

s_n は $s_n = 0.5 \cdot \dfrac{\ln(1+E_R)}{E_R + 0.10718 E_R^{0.37544}}$ 式 1-3-3-6

で与えられる規格化核エネルギー損失、

$$E_R = \frac{32.53 M_2 E}{Z_1 Z_2 (M_1 + M_2)\left(Z_1^{\frac{2}{3}} + Z_2^{\frac{2}{3}}\right)^{\frac{1}{2}}}$$ 式 1-3-3-7

は規格化エネルギーである。ε_n の単位はε_{el} と同様に、[eV/(10^{15}atoms/cm^2)]である。

1-3-4 エネルギーストラグリング

一般に、厚い試料の深い位置の元素分析では、表面から試料に進入したプローブが浅い位置を透過して深い位置に到達するまでの間と、散乱された深い位置から検出器に到達するまでの間に、試料中の電子や原子核と相互作用することによってエネルギーを僅かづつ失っていく。この量をどのように評価するかについて 1-3-1 から 1-3-3 節で述べた。電子衝突や核による前方散乱過程は統計的なものであるので、加速器で生成された当初狭いガウス型の分布をもっていたプローブエネルギーの広がりは試料奥深くへ進む過程と、散乱を受けて検出器に到達するまでの間に大きくなる。このようなエネルギーのぼやけを「エネルギーストラグリング(energy straggling)」という。エネルギーストラグリングは、電子衝突と核衝突の 2 種類の機構を反映して、

１．　プローブ毎の電子との衝突の統計的な揺らぎに起因する電子エネルギー損失広がり
２．　プローブ毎の原子核の前方散乱現象の統計的な揺らぎに起因する核エネルギー損失広がり

の２種類がある。

1-3-5 電子エネルギー損失ストラグリング

ストラグリングのうち、原子核による前方散乱が原因の核エネルギー損失ストラグリングは高エネルギー軽イオンの場合には無視することができ、主要な原因は電子とプローブとの衝突による電子エネルギー損失ストラグリングである。電子衝突によって生じるエネルギー損失の統計性についての理論には、エネルギー損失の大きさによって異なる４種類の主だったものがある。Ｅをプローブ集団の初期エネルギー、ΔＥを試料通過中に電子に移譲する平均エネルギーの大きさとすると、ΔE/E を基準に Vavilov, Bohr, Symon, Payne- Tschalär 理論などに分けられる[37]。

表 1-3-5 プローブイオンビームの電子損失の揺らぎに関する代表的な解析

ΔE/E	理論	特徴	文献
1%以下	Vavilov-Landau	薄膜　非ガウス的分布	[38,39]
1-20%	Bohr-Chu	平均衝突回数が多い場合のガウス分布近似 W.K.Chu による強束縛近似による補正	[40,41]
20-50%	Symon	阻止能のエネルギー依存性による分布の変形を考慮　ガウス分布だが Bohr より広がりが大きい。	[42]
50-90%	Payne, Tschalär	平均エネルギーが阻止能のピークより低くなったときの分布の変形を考慮したもの	[42-44]

本研究では、ストラグリングの計算には特に断りがない限り Bohr-Chu 型のガウス分布近似を用いる。表面近傍の分析に関しては測定系の総合エネルギー分解能は通常検出器によって支配されるためにストラグリングの効果は副次的であるが、特に Vavilov-Landau 型の非対称性が問題になるような場合には、SRIM(TRIM)[17]モンテカルロシミュレーションを行い,ガウス分布近似の妥当性を確かめる。

Bohr 近似による電子損失エネルギーストラグリングΩ_B^2は[1]、入射プローブの原子番号を Z_1,標的原子の原子番号 Z_2,標的原子の原子密度を N, 試料通過距離を t とすると、

$$\begin{aligned}\Omega_B^2[keV^2] &= 4\pi \cdot e^4 Z_1^2 Z_2 \cdot Nt \\ &= 0.26 Z_1^2 Z_2 \cdot Nt[10^{18} atoms/cm^2]\end{aligned}$$ 式 1-3-5-1

で与えられる。[[3]の第 2 章、[4]]　例えば、1000keV±1keV の He(Z_1=2)プローブが、アモルファス Si(Z_2=14,N=5×10^{22}cm^{-3})中で 10%のエネルギーを失う場合を考える。まず Ziegler-Biersack-Litttmark 式と核阻止能の評価式から阻止断面積を求め、密度から阻止能を求め、積分を実行する。阻止能の積分が 1000keV の 10%になるのは t=320nm=3.2×10^{-5}cm である。このとき Vavilov-Landau 型の非対称なエネルギー分布はガウス分布で十分近似でき、Bohr ストラグリングの値は、

$$\begin{aligned}\Omega_B^2[keV^2] &= 0.26 \cdot 4 \cdot 14 \cdot 5 \times 10^{22} \cdot 3.2 \times 10^{-5} \times 10^{-18} \\ &= 23.3[keV^2]\end{aligned}$$ 式 1-3-5-2

となる。加速器で生成されたビームのエネルギーの揺らぎ（Ω_{BEAM}^2=1[keV^2]）と、Bohr ストラグリングΩ_B^2とは互いに独立な確率変数の揺らぎであるから、最終的なエネルギー揺らぎの大きさ$\Omega_{TRANSMIT}^2$は、

$$\Omega_{TRANSMIT}^2 = \Omega_{BEAM}^2 + \Omega_B^2 = 24.3[keV^2]$$ 式 1-3-5-3

ということになる。すなわち、「1000keV±1keV の He ビームが 320nm のアモルファス Si 層を通過した後、ビームのエネルギー分布はは 900keV±5keV になっている」と見積もられる。±5keV(RMS)=12keV（FWHM）に相当する。検出器の分解能が 12keV（FWHM）のとき、プローブが Si 中を通過する距離が 320nm になるとストラグリングと検出器分解能の効果が同じになり、それ以上の通過距離では検出分解能を支配するのはストラグリングであるといえる。プローブが Si 中を通過する距離が 320nm ということは垂直入射で重い粒子(K~1)を 170 度の位置で検出した場合、片道つまり深さ換算で 160nm ということになる。

Bohr 近似による電子エネルギーストラグリング計算では、標的原子の電荷のすべてがプローブと相互作用するという仮定が置かれていた。この仮定は、プローブの速度がボーア速度と同程度かあるいは低くなってくるか、あるいは標的の原子番号が大きくなってくると破れる。Bohr 近似に対する様々な修正が提

---

1 エネルギーストラグリングにはΩの文字が当てられることが多い[3,4]が、立体角のΩとは全く関係がない。

案（[45]とその中の参考文献）されており、その中で代表的なものは Lindhard と Scharff による補正 (1953)と Chu(1976)による補正[41]である。本研究で用いられた計算機プログラム RUMP[12]においては Chu による Bohr ストラグリングに対する補正を計算するコードが含まれている。

Chu による補正は、Bohr ストラグリングに対する補正係数を $H\left(\frac{E}{M_1}, Z_2\right)$ として、

$$\Omega_{CHU}^2 = H\left(\frac{E}{M_1}, Z_2\right) \cdot \Omega_B^2 \qquad \text{式 1-3-5-4}$$

とかける。図 1-3-5 に補正係数を図示する。

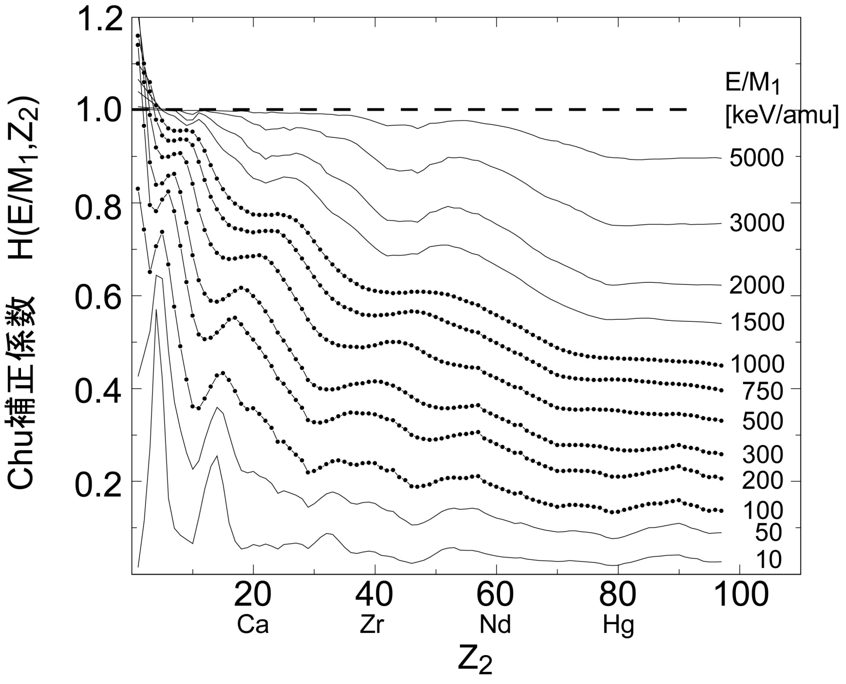


図 1-3-5 Chu による Bohr ストラグリングに対する補正係数
図中黒丸は、Chu[46]によるデータで、実線はSzilágyi[47]らによるデータ

Au(Z_2=79)膜に 2MeV の ^{4}He プローブ(E/M_1=500keV)を入射したとき、Chu によるストラグリングの値は、Bohr の値のおよそ 40%であることがわかる。

1-3-6 複数元素からなる試料中でのストラグリングの大きさの推定

複数元素からなる試料のストラグリングは単体試料のストラグリングから組成比で重み付けをして線形推定する[4]。前述のように、電子阻止能についてはBragg 則から最大 20%のずれが報告されているが、ストラグリングの線形推定の妥当性についての情報は少ない。2 つの元素 i,j からなる系を例にとると、未知試料の組成が $i_m j_n$ であるとき「1 分子」あたりのストラグリングを $\Omega^2_{i_m j_n}$ として、

$$\frac{\Omega^2_{i_m j_n}}{N_{i_m j_n} t} = m\frac{\Omega^2_i}{N_i t} + n\frac{\Omega^2_j}{N_j t} \qquad \text{式 1-3-6-1}$$

と線形推定する。

1-3-7 スペクトルに影響を及ぼすその他の効果－幾何学的なエネルギー広がりと多重散乱

スペクトルに影響を及ぼすエネルギーストラグリング以外の効果として、幾何学的なエネルギー広がり[47,48]、多重散乱[47][49-51]とがある。

多重散乱の効果はMeV 領域の軽イオンプローブを用いて試料表面近傍の分析を行う場合、散乱断面積が小さいために無視してよいが、入射エネルギーが下がってくるかあるいは深い位置からの散乱の場合影響が出てくる。幾何学的なエネルギー広がりと多重散乱の詳細な議論については文献[47-51]に譲る。

１－４　第１章で論じられた高速イオンビームの弾性散乱法による材料組成分析法についてのまとめ

第 1 章で論じられた高速イオンビームの弾性散乱法による材料組成分析法について要点をまとめると以下のようになる。

１）散乱エネルギー分配係数 K と質量分解能について（１－１節）

・ イオンプローブ弾性散乱分析法では、質量の違いが後方散乱プローブのエネルギーの違いとして検知され元素が同定される。
・ 入射エネルギーに対する散乱後のエネルギーの比を散乱エネルギー分配係数 K（K ファクタ）と定義する(式 1-1-1-1)。
・ 散乱エネルギー分配係数 K（K ファクタ）はプローブイオンと標的核との質量比 $\beta \equiv \frac{m_1}{m_2}$ と、散乱角 θ の関数である(式 1-1-2-15, 1-1-2-16)。
・ 原理的な質量分解能は軽元素に対しては良く、O や Si のような元素について同位体を分離することは比較的容易である(1-1-4 節)。
・ β が小さい重い元素に関しては同位体の分離だけでなく質量数の近接した元素間の分離も容易ではない（1-1-4 節）。

２）散乱断面積 σ と検出粒子数、検出感度について（１－２節）

・ 高速イオンビームを用いた組成分析法は、クーロン反発力を利用した検出法である。原子核の電荷量が異なるために検出確率は元素毎に異なる。
・ 元素毎に異なる検出確率に関する重要な量がラザフォード微分散乱断面積である。極薄膜試料の場合、散乱断面積の総和のビーム照射面積に対する比が散乱確率である。(式 1-2-1-1)
・ 原子核の検出確率は微分散乱断面積と検出器の立体角の積に比例する。(式 1-2-1-3)
・ ラザフォード微分散乱断面積は標的原子番号、つまり電荷の大きさの 2 乗に比例して大きくなり、入射エネルギーの 2 乗に反比例して小さくなる。(式 1-2-2-1)
・ 後方散乱の場合散乱角が 90 度に向かって小さいほうが散乱断面積が大きく、感度が高くなる。(式 1-2-2-1)
・ 入射エネルギーが低くなるか、あるいは衝突係数が大きくなる（散乱角が小さくなる）と電子による遮蔽効果のため Rutherford の値より散乱断面

積は小さくなる。1MeV の ^{4}He を ^{197}Au に照射する場合の Rutherford 散乱断面積からのずれは 3%程度である。(式 1-2-4-3)　入射エネルギーが高くなると核力効果で散乱断面積にずれが生じる。

- 照射の結果検出される粒子数の分布は Poisson 分布とみなせ、平均値と分散とが等しい。したがって検出カウント数 Y に対する統計誤差は $\sqrt{Y}$ で評価できる。(式 1-2-5-1、1-2-5-2)
- スパッタリング過程との競合で検出感度を見積もるとき、1MeV の ^{4}He イオンを 2msr の検出器で検出する際、Si(100)面上に蒸着した Au に対する誤差 10%での検出感度は、$1.4\times10^{13}[cm^{-2}]$ と大まかに見積もられる。(式 1-2-6-6)

３）阻止能 S とエネルギーストラグリング Ω^2 について（１－３節）

- 厚い試料を分析するには試料を仮想的な薄層に分割し、それぞれの薄層に対する入射ビームの応答を考慮して線形和を取り、合成されたスペクトルが実際のスペクトルを良く説明するように各層の元素含有量を決めていく。その際、入射および散乱粒子が試料を通過する距離（原子数）に応じてエネルギーが減衰し、エネルギー分布が広がることを考慮しなければならない。
- エネルギー減衰を記述する量が阻止能であり、エネルギーの統計的な広がりを記述する量がエネルギーストラグリングである。
- 試料中を単位距離進む場合のエネルギー減衰を試料の阻止能 S と呼び、実験的に求められた単体試料の阻止能を原子密度で割ったものをその元素の阻止断面積 ε（式 1-3-2-1）という。
- 未知試料の阻止能は含有元素と含有比を求めてから、含有元素各々の阻止断面積から含有量に応じて線形推定(Bragg の法則)する。
- 電子の結合状態が考慮されていない Bragg の法則で推定した阻止能と実験値との間には 10-20%程度の誤差が生じることは珍しくない。
- 阻止能の物理的な由来は電子衝突と核による小角前方散乱である（式 1-3-3-1）。MeV 領域のプローブに対して主要な効果は電子衝突である。
- 単体試料の阻止能の電子衝突成分 *Se* の半経験的定式化が何種類か知られている。代表的なものの一つが、ZBL85（式 1-3-3-2、1-3-3-3、1-3-3-4）である。
- 阻止能と同様エネルギーストラグリングについても主要な効果は電子衝突エネルギー損失ストラグリングである。
- 電子衝突エネルギー損失ストラグリングによるエネルギー広がりは本質

的に平均値の周りに対称でないが、エネルギー損失が入射エネルギーの1%を超えると近似的にガウス分布で評価しても実用上問題がなくなる。

- 電子損失エネルギーストラグリングに対する最も単純な評価式は Bohr の式（式 1-3-5-1）である。Chu による強束縛近似補正（式 1-3-5-4、図 1-3-5）を加えたものがよく用いられる。
- 未知試料に対するエネルギーストラグリングは Bragg の公式に準じて原子核 1 個通過あたりのストラグリングを評価し、含有量によって線形推定する（式 1-3-6-1）。

第 1 章の参考文献

[1] H. Geiger and E. Marsden, "*On a Diffuse Reflection of the α-Particles*" Proc. Roy. Soc. vol. 82, pp. 495-500 (1909).

[2] E. Rutherford ,"*The Scattering of α and β Particles by Matter and the Structure of the Atom*" Phil. Mag, vol. 21, pp. 669-688 (1911).

[3] J.R. Tesmer and M. Nastasi eds. *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*, Materials Research Society, Pittsburgh, (1995).

[4] W.K. Chu, J.W. Mayer and M.-A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry,* Academic Press, New York, (1978).

[5] 広重 徹, 水戸 厳（訳）,「ランダウ＝リフシッツ理論物理学教程 力学（増訂第 3 版）」 東京図書, 東京(1974).

[6] 永江 知文, 永宮 正治「原子核物理学」, 裳華房, 東京, (2000).

[7] M. Bozoian, K. M. Hubbard and M. Nastasi," *Deviations from Rutherford-scattering cross sections*," Nucl. Instr. and Meth. B 51, 311(1990).

[8] J. L'Ecuyer, J. A. Davies and N. Matsunami, " *How accurate are absolute rutherford backscattering yields*," Nucl. Instr. and Meth. 160, 337 (1979).

[9] H. H. Andersen, F. Besenbacher, P. Loftager, and W. Möller, " *Large-angle scattering of light ions in the weakly screened Rutherford region*," Phys. Rev. A21, 1891(1980).

[10] 竹内 啓 ,藤野 和建 「２項分布とポアソン分布」, 東京大学出版会, 東京, (1981).

[11] L.C. Feldman and J.W. Mayer, *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*, North Holland-Elsevier, New York,(1986); 邦訳 「表面と薄膜分析技術の基礎」海文堂,東京 (1989).

[12]L.R. Doolittle, "*Algorithms for the rapid simulation of Rutherford backscattering spectra*," Nucl. Instr. and Meth. B 9, 344(1985).

[13]M. Mayer, *SIMNRA User's Guide*, Report IPP 9/113, Max-Planck-Institut fur Plasmaphysik, Garching, Germany, (1997).

[14]M. Mayer, "*SIMNRA, a Simulation Program for the Analysis of NRA, RBS and ERDA*", Proceedings of the 15th International Conference on the Application of Accelerators in Research and Industry, J. L. Duggan and I.L. Morgan (eds.), American Institute of Physics Conference Proceedings 475, p. 541(1999).

[15] W. H. Bragg and R. Kleeman, *"On the alpha particles of radium, and their loss of range in passing through various atoms and molecules"*, Philos. Mag., 10, 318 (1905).

[16] J. S. Y. Feng, W. K. Chu, and M. A. Nicolet,*"Bragg's rule study in binary metal alloys and metal oxides for MeV $^4He^+$ ions"*,Thin Solid Films 19, 227 (1973).

[17] J. E. E. Baglin and J. F. Ziegler, "*Tests of Bragg rule for energy loss of ^4He ions in solid compounds*", J. Appl. Phys., vol. 45, 1413(1974).

[18] A. S. Lodhi and D. Powers, *"Energy loss of alpha particles in gaseous C-H and C-H-F compounds,"* Phys. Rev., A10, 2131 (1974).

[19] J. S. Y. Feng, W. K. Chu, and M. A. Nicolet,*"Stopping-cross-section additivity for 1-2-MeV $^4He^+$ in solid oxides"*,Phys. Rev. B10 3781 (1974).

[20] J.F.Ziegler, and J.M. Manoyan, "*The Stopping of Ions in Compounds*", Nucl. Instr. and Meth. B35, 215(1988).

[21]G. Both, R. Krotz, K. Lohman and W. Neuwirth, *"Density dependence of stopping cross sections measured in liquid ethane"* Phys. Rev., A28, 3212 (1983).

[22] J.F. Ziegler, *"RBS/ERD simulation problems: Stopping powers, nuclear reactions and detector resolution*", Nucl. Instr. and Meth. B 136-138, 141 (1998).

[23] *"Stopping Powers and Ranges for Protons and Alpha Particles"* , International Commission on Radiation Units and Measurements Report 49. ICRU Publications, Bethesda, U.S.A. (1993).

[24] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, *Empirical Stopping Powers for Ions in Solids*, IBM Research Report RC9250, (1982).

[25] H. Paul, D. Semrad and A. Seilinger, *"An empirical approach to the stopping power of solids and gases for ions from Li to Ar"* , Nucl. Instr. Meth. B 179, 299 (2001).

[26] H. Paul, D. Semrad and A. Seilinger, *"An empirical approach to the stopping power of solids and gases for ions from Li to Ar, Part II"* , Nucl. Instr. Meth. B 195,166 (2002).

[27] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, *Stopping and Ranges of Ions in Solids*, Pergamon, New York, (1985).

[28] J.F. Ziegler (Ed.), *The Stopping Powers and Ranges of Ions in Matter*, Pergamon, New York, (1977).

[29] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, SRIM2000 The Stopping and Range of Ions in Matter,Software Version 2003.20, http://www.srim.org.

[30] G. Konac, S. Kalbitzer, Ch. Klatt, D. Niemann and R. Stoll ,*"Energy loss and straggling of H and He ions of keV energies in Si and C"*, Nucl. Instr. and Meth. B136-138, 159-165 (1998).

[31] G. Reiter, N. Kniest, E. Pfa., G. Clausnitzer, *"Proton and helium stopping cross sections in H_2, He, N_2, O_2, Ne, Ar, Kr, Xe, CH_4 and CO_2"* Nucl. Instr. and Meth. B 44, 399 (1990).

[32] D. Niemann, P. Oberschachtsiek and S. KalbitzerH. P. Zeindl *,"Energy loss and straggling of MeV ^4He ions in a Si/Sb multilayer target"*, Nucl. Instr. and Meth. B 80/81, 37 (1993).

[33] F. Munnik, A. J. M. Plompen, J. Räisänen and U. Wätjen,*Stopping powers of 200–3000 keV ^4He and 550–1750 keV ^1H ions in Vyns*, Nucl. Instr. and Meth. B 119, 445 (1996).

[34] A. J. M. Plompen, F. Munnik, J. Räisänen, and U. Wätjen, "*Stopping powers of 200–3200 keV ^4He and 550–1550 keV ^1H ions in polyimide*", J.Appl. Phys. 80, 3147 (1996).

[35] D. Niemann, G. Konac, S. Kalbitzer *"Stopping power measurements of 1H, 4He and 14 N in Si in the energy range of 0.02 - 1 MeV/amu",* , Nucl. Instr. and Meth. B 118, 11 (1996).

[36] J.F. Ziegler, "*Stopping Cross-Sections for Energetic Ions in all Elements"*,vol. 5 of *The Stopping and Ranges of Ions in Matter.* Pergamon Press , New York, (1980).

[37] H. Hofsäss, J. Tirira, Y. Serruys and P. Trocellier, *Forward Recoil Spectrometry: Applications to Hydrogen Determination in Solids* ,Plenum Press, New York, (1996).

[38] L. Landau. "*On the energy loss of fast particles by ionization*" J. Phys. (USSR) 8(1944), 201.
In D.ter Haar, ed. L.D.Landau, Collected papers, page 417. Pergamon Press, Oxford,(1965).

[39] P.V.Vavilov. "Ionization losses of high energy heavy particle," Zh.Eksp.Teor.Fiz.32,920(1957).
(Engl.transl.Sov.Phys.JETP 5,749,(1957).)

[40] N. Bohr, *"The decrease of velocity of swiftly moving electrified particles in passing through matter,"* Philos. Mag. 30, 581 (1915).

[41]W. K. Chu, *"Calculation of energy straggling for protons and helium ions,"* Phys. Rev. A13, 2057 (1976).

[42] M.G. Payne, "*Energy Straggling of Heavy Charged Particles in Thick Absorbers*,"
Phys. Rev. 185, 611–623, (1969).

[43] C. Tschalär, "*Straggling distribution of large energy losses*", Nucl. Instr. and Meth. 61, 68(1968).

[44] C. Tschalär, *"Straggling distributions of extremely large energy losses"* Nucl. Instr. and Meth. 64, 237 (1968).

[45]Q. Yang, D. J. O'Connor, and Z. Wang, "*Empirical formulae for energy loss straggling of ions in matter",* Nucl. Instr. and Meth. B61,149(1991).

[46] J.W. Mayer and E. Rimini. *Ion Handbook for Material Analysis*. Academic Press, New York,San Francisco, London, (1977).

[47] E. Szilágyi, F. Pászti and G. Amsel. "*Theoretical approximations for depth resolution calculations in IBA methods*", Nucl. Instr. Meth. B100,103 (1995).

[48] D. Dieumegard, D. Dubreuil, and G. Amsel, "*Analysis and depth profiling of deuterium with the D(^{3}He, p)^{4}He reaction by detecting the protons at backward angles",* Nucl. Instr. Meth. 166, 431 (1979).

[49] P. Bauer, E. Steinbauer and J. P. Biersack ,"*Rutherford backscattering beyond the single scattering model*", Nucl. Instr. and Meth. B 79 , 443 (1993).

[50] P. Bauer, E. Steinbauer and J. P. Biersack ,"*The width of an RBS spectrum: influence of plural and multiple scattering*," Nucl. Instr. and Meth. B *64* , 711(1992).

[51] Leszek S. Wielunski, Edit Szilágyi and Geoffrey L. Harding, "*Multiple scattering effects in depth resolution of elastic recoil detection*," Nucl. Instr. and Meth. B 136-138 , 713(1998).

[52] J.Lindhard, M.Scharff, and H.E.Shiøtt, "*Range concepts and heavy ion ranges"*, Mat. Fys. Medd. Dan.Vid. Selsk.33,1(1963).

第２章　核共鳴反応を利用した酸素の高感度分析系の構築

本章では核共鳴反応を利用した酸素の高感度分析系の構築について述べる。

MeV 領域の高エネルギーに加速されたヘリウムイオンプローブと試料中の原子核とのクーロン反発力を利用したラザフォード後方散乱分析(RBS)法は、試料中の元素の深さ分布が高精度に得られる元素分析法として確立されてきた。しかし、クーロン反発力を利用するという原理から、原子核の電荷が少ない低原子番号元素、即ち炭素、窒素および酸素等に対する感度が比較的小さいという弱点があった（1-2-2 節)。通常おこなわれているラザフォード後方散乱法の場合、同じ小型の固体検出器を用いるという条件の下に感度を増大させるには、散乱断面積の式に従って散乱角を小さくするか、あるいはプローブイオンのエネルギーを下げることが考えられる（1-2-2 節)。そうすると後方散乱プローブが試料表面から脱出するまでに試料内部を通過する距離が長くなるなどの原因で最大測定可能深さが浅くなったり、深さ分解能が悪化したりという欠点がある。またこのような感度改善法による感度の増大は元素に関して非選択的であって、目的の酸素以外の元素に対してもそれぞれ増大するので酸素信号とそれ以外の信号との分離という観点からは有効ではない。

1-2-3 節で触れられたように、入射プローブイオンのエネルギーが高くなると、プローブイオンと標的原子核との最近接距離が短くなって核力の効果が及ぶようになり、散乱断面積は Rutherford の値から外れる。特に、3.032MeV 近傍で ^{4}He イオンを ^{16}O 原子核に衝突させて 170 度付近で検出するとき、微分散乱断面積が著しく増大することが知られている[1-8]。これは質量数 4 の He 原子核が質量数 16 の酸素原子核と複合核（質量数 20 の Ne 原子核）を形成し、その後解離してα粒子と酸素原子核とに戻る原子核共鳴反応 ^{16}O(α,α)^{16}O によるものと説明されている。このとき、反応の前後で核エネルギーが放出されることはなく（いわゆる Q 値が 0)、1-1 節で論じた散乱エネルギー分配係数の計算には全く影響がない。この ^{16}O(α,α)^{16}O 反応による散乱断面積の増大現象を利用[10-16]すると、高エネルギープローブを使う利点である最大測定深さや質量分解能についての有利さを保ったまま ^{16}O に対する感度だけを選択的に増大させることができる。

本章では、この 3.032MeV 付近で起こる共鳴核反応による微分散乱断面積の増大を利用して通常の Rutherford 後方散乱法よりも高感度な酸素定量を実現することを目的として測定系の構築を行う。

２－１ $^{16}O(\alpha,\alpha)^{16}O$ 核共鳴反応とそれに伴う非ラザフォード散乱断面積

2-1-1 高エネルギー領域における非ラザフォード散乱条件

一般に、ラザフォード後方散乱法においては、散乱されるプローブ原子核は標的核に対して電子によるクーロン場の遮蔽効果を考えなくてもよい距離、即ち電子の古典的な最内殻軌道半径の内側まで近づく。高エネルギー側で起きる非ラザフォード弾性散乱は、プローブイオンのエネルギーが高くなって、標的核に対して正面衝突に近い軌道で接近していったとき、核同士がクーロン力以外に核力効果を及ぼしあう距離まで近接すると、散乱断面積がクーロン場による２体散乱を仮定して導かれたラザフォードの式で計算される値ではなくなることに伴う現象である。重要なことは、核の変換や粒子の放出を伴わない共鳴核反応においては、散乱は弾性的であり、散乱エネルギー分配係数についてはラザフォード散乱の場合に比べて全く変化がないということである。ヘリウムイオンプローブと酸素原子核との間の共鳴核反応 $^{16}O(\alpha,\alpha)^{16}O$ については、実験データ[4,5 とそこに引用されている文献,および 6]、部分波展開解析[4,5]、およびR 行列解析[7,8]、核エネルギー準位についてのレビュー [9]などの報告があり、詳細についてはこれら文献に譲る。

散乱条件がラザフォード散乱であるかどうかの高エネルギー側の判定基準として、1-2-3 節で、標的核半径とプローブ核半径の和と最近接距離との関係を見積もった。実験データの検討に基づく評価式として次の実験式がある。[17-19]

$E_{NR}^{LAB} \cong (0.12\pm0.01)Z_2-(0.5\pm0.1)$ (プローブが ^{1}H の場合) 式 2-1-1-1

$E_{NR}^{LAB} \cong (0.25\pm0.01)Z_2+(0.4\pm0.2)$ (プローブが ^{4}He の場合) 式 2-1-1-2

ここで E_{NR}^{LAB} は 160° <θ_{lab}<180° の後方散乱に対してラザフォード散乱断面積からのずれが 4%になる実験室座標系エネルギーである。

この評価式によれば、質量数 4 の He (Z_1=2, M_1=4amu)をプローブとし、質量数 16 の O(Z_2=8, M_2=16amu)を標的にした場合、

$$E_{NR}^{LAB}\left(\alpha,{}^{16}O\right)[\mathrm{MeV}]=(0.25\pm0.01)\times8+(0.4\pm0.2)\approx2.4\,[\mathrm{MeV}] \qquad 式 2-1-1-3$$

となる。すなわち、2.4MeV より高エネルギーのプローブを用いる場合には散乱断面積の補正が必要になる可能性があることを示している。次節で文献に報告されている酸素共鳴散乱断面積の値について述べる。

2-1-2 2.2MeV-3.2MeV のエネルギー領域における ^{4}He に対する ^{16}O の散乱断面積

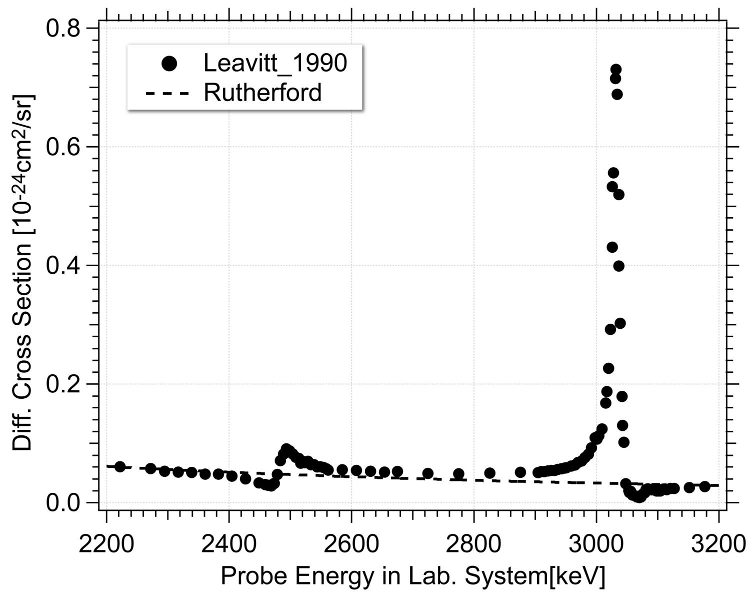
表 2-1-2 に $^{16}O(\alpha,\alpha)^{16}O$ 反応の散乱断面積の実験値の代表的なもの（[5][20]にまとめられている）のうち、本研究で測定可能なエネルギー領域のデータ（[1][5][6]）を示す。

表 2-1-1 $^{16}O(\alpha,\alpha)^{16}O$ 反応の散乱断面積の実験値の代表例[5][20]
角度、エネルギーは実験室系である。

反応	散乱角（実験室系）	エネルギー(keV)	文献
$^{16}O(\alpha,\alpha)^{16}O$	165°	2050-9000	Feng 1994 [1 の 7 章で引用]
$^{16}O(\alpha,\alpha)^{16}O$	170°	1770-5000	Leavitt 1990[5]
$^{16}O(\alpha,\alpha)^{16}O$	170°	2000-9000	Cheng 1993[6]

図 2-1-1 上図に $^{16}O(\alpha,\alpha)^{16}O$ 反応が起こる条件で Leavitt らによって測定された散乱断面積[5]を、また下図に Rutherford の値からのずれを百分率でそれぞれ示す。Bozoian の評価式による閾値 2400keV 付近では目視でも Rutherford の値からのずれが目立ち始める(図 2-1-1 上) 実際には 2400keV では 10%程度乖離していることがわかる（図 2-1-1 下）散乱断面積の値は 3032keV 付近に鋭いピークがあり、ラザフォードの場合の 20 倍（2000%）になっている。即ち、試料最表面の酸素に 3032keV の ^{4}He イオンをプローブとして照射し、170 度で後方散乱プローブを検出するとき、検出感度がラザフォード散乱の場合の 20 倍になるということを意味する。

なお Bozoian の評価式によればこのエネルギー帯、たとえば 3200keV のプローブに対して、Z_2=12 以降の元素は共鳴を起こさないから、3032keV 付近の共鳴ピークを酸素の検出感度改善に応用しようとするとき、マグネシウムより重い元素の分析に影響を与えることがないことにも注意すべきである。



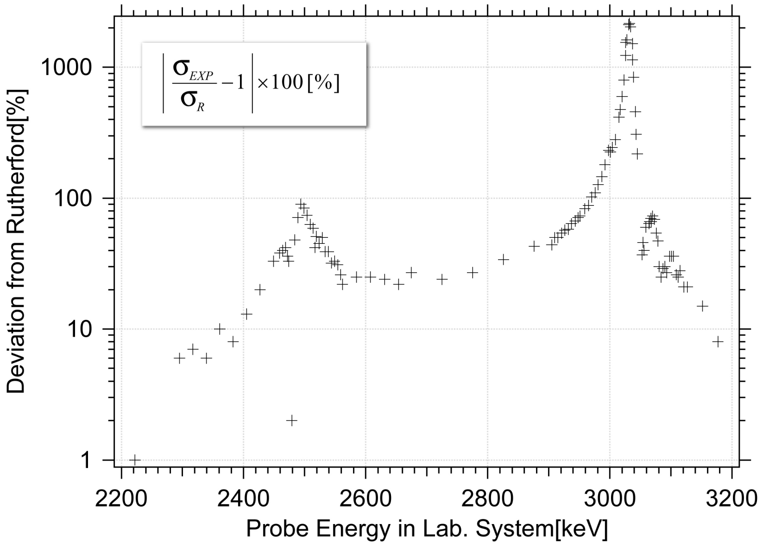


図 2-1-1 $^{16}O(\alpha,\alpha)^{16}O$ 反応に伴う散乱断面積の変化（2.2-3.2MeV, θ_{lab}=170°）

Rutherford 散乱断面積の計算値を点線で、Leavitt らによる実験値[5]を黒丸で示す。下図はラザフォードからのずれを百分率で表示したもの。角度、エネルギーは実験室系。3030keV 付近に鋭いピークがあり、散乱断面積が 20 倍（2000%）になっていることがわかる。Bozoian の評価式による値 2400keV 付近では目視でもずれが目立ち始める(上図) 実際には 2400keV では 10%程度乖離していることがわかる（下図）

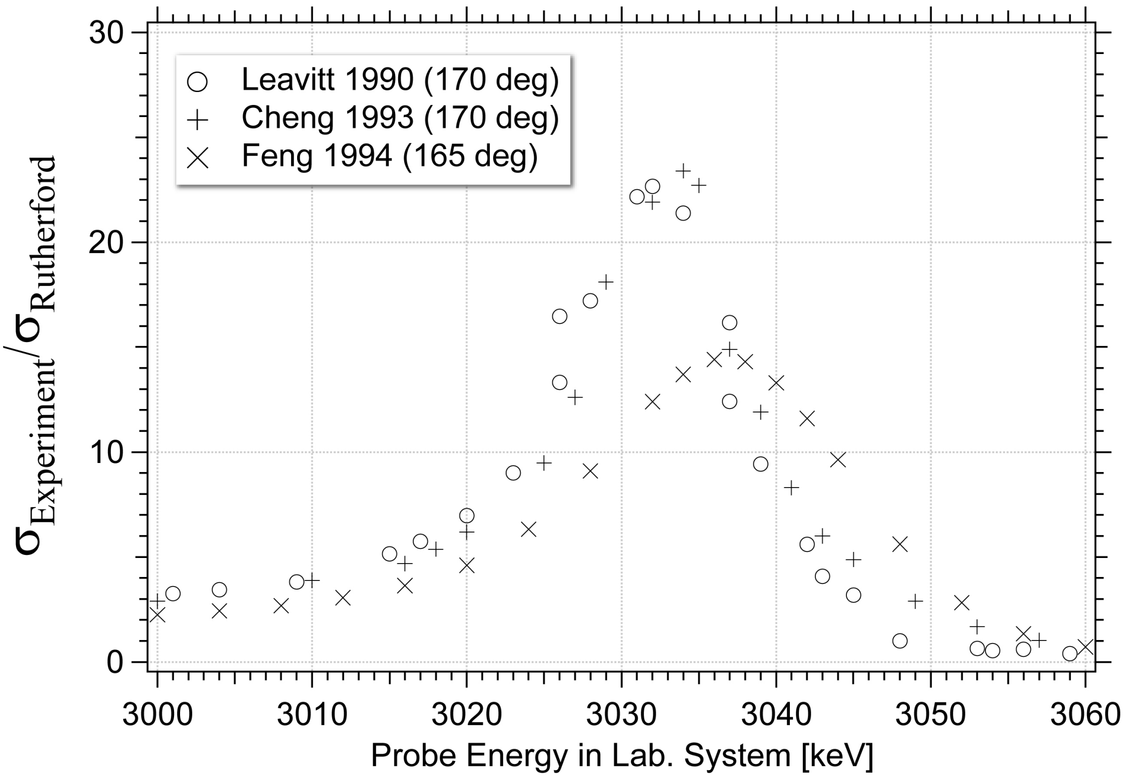


図 2-1-2　$^{16}O(\alpha,\alpha)^{16}O$ 反応に伴う共鳴ピークの文献による違い

2-1-2　Leavitt らによる値と Cheng らによる値の違い

図 2-1-2 に $^{16}O(\alpha,\alpha)^{16}O$ 反応に伴う 3032keV 付近の共鳴ピークの文献による違いを示す。Leavitt(1990)[5]と Cheng(1993)[6]は良く一致している。Feng(1994)[1 に引用]は散乱角が異なる。酸素共鳴反応による散乱断面積についてまとめると次のようになる。

- 共鳴ピークの最大は 3032-3034[keV]付近でおこる
- ピークでラザフォードの値の約 23 倍（0.73 [b/sr]）になる
- ピーク半値幅は 13[keV](FWHM)である
- 散乱角 165 度では共鳴ピークが高エネルギー側にシフトし、ピークが鈍る

２－２　標準酸化物を利用した計測系の較正

本節では種々の酸化物試料を利用した計測系の較正を行う。本研究で用いられた計測系固有のパラメータの代表的なものは、MCA チャネルーエネルギー変換係数、検出器角度、検出器立体角などがある。

2-2-1　エネルギー較正

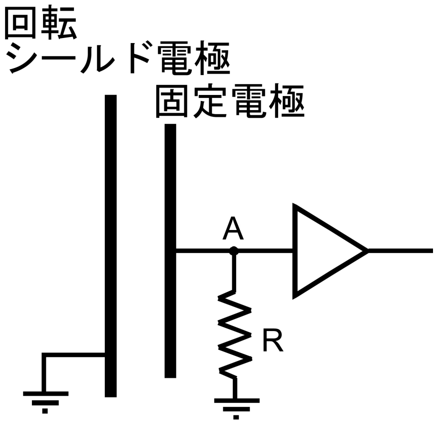


図 2-2-1-1　GVM の原理

本研究に用いた加速器では加速電圧を安定化させるために GVM(Generating VoltMeter)を用いたフィードバック制御系を構成している。GVM は固定電極板と、それに対向した回転シールド電極板から構成されている(図 2-2-1-1)。これらを測定したい電界中に置き、扇形のシールド電極を回転させ出し入れすることによって生じる固定電極中の誘起電荷の変化から加速器端子電圧を求めている。加速器から出力される高エネルギーイオンビームのエネルギーの揺らぎの長周期成分であるドリフトはこの GVM の温度係数に依存するので、装置全体は循環水恒温装置で 19-22 度の温度に保たれている。

イオンビームはデュオプラズマトロンイオン源からおよそ 18[kV]（可変）の引き出し電圧で引き出され、その後タンデム加速器で 2 段加速される。したがって、加速器ターミナル電圧を V[kV]とすると、ビームエネルギーE[keV]は、

$E=2V+18$ (He^{+}イオンの場合)、または　　式 2-2-1-1

$E=3V+18$ (He^{2+}イオンの場合)　　式 2-2-1-2

となる。

GVM の指示値に基づく名目端子電圧 $V_{nominal}$ と実際の電圧 V との関係が線形であるとして、比例係数を a、オフセットを b とすると

$V = a \cdot V_{no\min al} + b$　　式 2-2-1-3

と書ける。GVM を用いた測定ではオフセット値 b は通常 1[kV]を超えることはないから 0.1%の精度では無視してよく、エネルギー較正は 1 点で行えばよい。

本研究ではこのエネルギー較正の基準に 3032[keV]の酸素共鳴を用いる。3032[keV]の ^{4}He イオンに対して密度 2.2[g/cm^3]のアモルファス SiO_2 の阻止能は、20.3[eV/Å]と見積もられる（1-3-3 節）。3032[keV]付近のピークの共鳴幅(RMS)を 6[keV]とすると約 30[nm]に相当する。30[nm]より薄い程度の表面酸化膜を持つ試料に対して酸素に由来する後方散乱プローブ粒子カウントが最大となるエネルギーを 3032[keV]と決定すればよい。ところが、エネルギー分解能 12-20[keV]程度の系で厚い酸化物試料を測定した場合、酸素共鳴に由来する後方散乱プローブ粒子カウントが最大となるエネルギーは高エネルギー側に少しずれて 3035[keV]となる。その理由は、検出系のエネルギー分解能が有限なために、最表面の酸素から得られる後方散乱収量が MCA の何チャンネルかにわたって分散しピークが鈍ってしまうことによる。このことは文献による共鳴ピークエネルギーの報告のばらつきの原因の一つと考えられる。

図 2-2-1-2 に SiO_2(101[nm])/Si 試料に $V_{nominal}$=3074[keV]の $^4He^+$イオンを入射角 5 度で 5[μC]（照射スポット径 1mm）照射し、後方散乱粒子を 170 度の位置で検出することによって得られたスペクトルを示す。

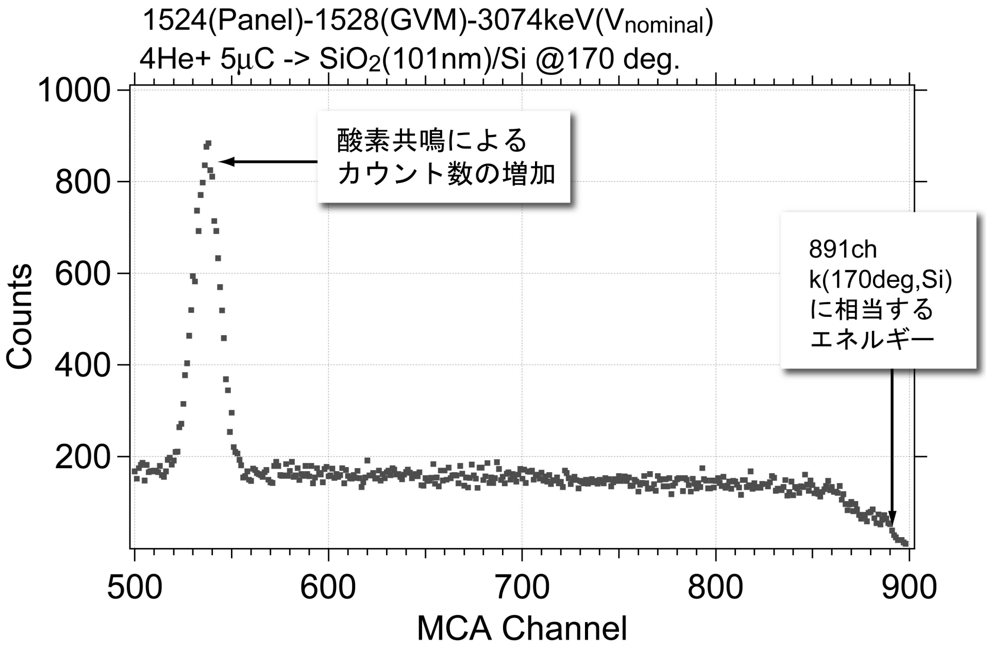


図 2-2-1-2　SiO_2(101nm)/Si 試料に $V_{nominal}$=3074keV の $^4He^+$イオンを 5μC 照射（照射スポット径 1mm）し、後方散乱粒子を 170 度の位置で検出することによって得られたスペクトル

SiO_2(101[nm])/Si 試料は Si 基板を HF で表面をエッチングし、その後酸素雰囲気中で熱酸化することによって準備され、SiO_2 層の厚さはエリプソメータによって光学測定されたものである。また、検出器の角度は試料台の SiO_2 試料にレーザ光をあて、反射スポットの位置をもちいて決定した。後方散乱エネルギースペクトルの 891[ch]付近に表面 Si の信号の立ち上がりがあり、530-550[ch]近傍に酸素共鳴ピークがある。867[ch]付近には Si/SiO_2 境界を示す信号のエッジがある。

同様の測定を 3006[keV]-3086[keV]の領域にわたっておこなった結果の酸素信号部分(510-560[ch])を抜き出したものを図 2-2-1-3 に示す。図中 1520-1524-3066 などとあるのは、片側端子電圧パネル設定値[keV]-GVM の読み[keV]-名目エネルギー[keV]である。

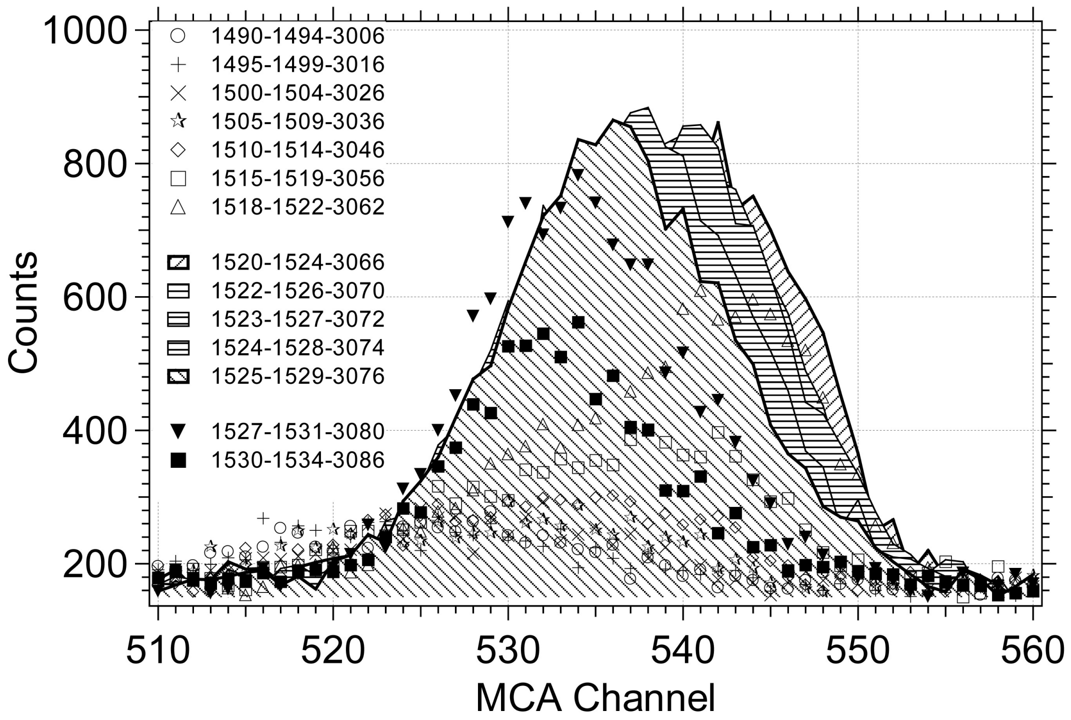


図 2-2-1-3　SiO_2(101nm)/Si 試料に $V_{nominal}$ を変えて $^4He^+$イオンを 5μC 照射（照射スポット径 1mm）し、後方散乱粒子を 170 度の位置で検出することによって得られたスペクトルの酸素共鳴信号部分。$V_{nominal}$＝3066keV でピークが最大となる。

$V_{nominal}$ を 3006[keV]から少しづつ上げていくと、ピーク高さは、3066[keV]で最大となり、3080[keV]では再び減少する。したがって、$V_{nominal}$ =3066[keV]を 3035[keV]と決めればよいことがわかる。片側端子電圧では、GVM 表示の

1524[keV]が (3035-18)/2=1508.5[keV]となるので、式 2-2-1-3 の係数 a は、

$$a \equiv \frac{V}{V_{nominal}} = \frac{1508.5 \pm 2}{1524 \pm 1} = 0.9898 \pm 0.002 \qquad \text{式 2-2-1-4}$$

となる。ここで、Leavitt らによるピークエネルギーの測定誤差を文献[5]から 4[keV]とし、片側加速電圧についてはその半分の 2keV とした。本節で GVM を用いて測定したエネルギーの相対誤差を 1[keV]と見積もった。

2-2-2 MCA チャネルエネルギー較正

本節では、測定エネルギーと MCA(Multi-Channel Analyzer)チャンネルとの対応について述べる。本研究で用いられた波高分析器(PHA:Pulse-Height Analyzer)と MCA はアナログ-デジタル変換器と計測用計算機で構成されている。検出器以降の信号の流れは次のようになる。

散乱粒子は半導体検出器に入射し、エネルギーに応じた正孔－電子対を発生させる。検出器バイアス電界によって収集され、電流パルスとなった信号は前置増幅器(EG&G ORTEC 142A)に入力され、粒子のエネルギーに比例した波高を持つ電圧パルスに変換される。電圧パルスはスペクトル分析用増幅器(EG&G ORTEC 572)で、時間幅 500[nsec]（Shaping Time:0.5[μsec]）に整形されたガウス分布型の電圧パルスとなる。この電圧パルスは、Wilkinson 型アナログ－デジタル変換器(Labo 4803A, クロック周波数 200[MHz]、13bit 量子化)で波高に応じた数値データとなり、計測用計算機に送信される。

スペクトル分析用増幅器の増幅利得は20-50-100-200-500-1Kの6種類の粗レンジと、0.5-1.5 範囲の微調整ポテンショメータによって調整[1]する。ここでアナログ－デジタル変換器のチャンネルとエネルギーの対応付けを決めるために標準試料の RBS 測定を行い、チャンネル－エネルギー変換式を求めた。(表 2-2-2-1、図 2-2-2-1）その結果、増幅器のゲインが 100(粗レンジ)*0.90(微調整)のとき、

$$E = (3.785 \pm 0.001) \times Ch_{100*0.90} + (222.7 \pm 0.5)\,[\mathrm{keV}] \qquad \text{式 2-2-2-1}$$

と決められた。RBS スペクトルの立ち上がり幅からこの較正測定における計測系のエネルギー分解能を決めることが出来る。RBS スペクトルの立ち上がり幅が狭い Si について、

3.471[Ch]x3.785[Ch/keV]=13.14[keV](FWHM)=5.580[keV](RMS) 式 2-2-2-2

[1] SSD1 が 0.900、SSD2 が 0.925 で固定されている。

となり、ほぼ検出器の分解能 12keV(FWHM)で決まっていることがわかる。RBS スペクトルの立ち上がりの幅にばらつきがあるのはわずかに重さの違う同位体に対するスペクトルの立ち上がりが重なっていることが主因である。

表 2-2-2-1 様々な試料に 3035keV の $^4He^+$イオンを 10μC 照射（スポット径 1mm）し、後方散乱粒子を 170 度の位置で検出することによって得られたスペクトルの各元素に対応する信号の立ち上がり位置[ch]を求めたもの。
信号の立ち上がり位置は、スペクトルを数値微分したものにガウス型関数でピークの当てはめをして求めた。O、Si、Ti、Au、Bi では同位体が分離されており M_2 は同位体毎の質量である。

	M_2	$k(170)E_0$ [keV]	表面元素信号の位置[ch]	立ち上がり幅(FWHM)[ch]
^{16}O	15.99	1100	231.6（TiO_2） 230.6 (SiO_2)	4.304 （TiO_2） 4.646 (SiO_2)
^{28}Si	27.98	1714	395.8	3.471
^{48}Ti	47.95	2177	517.4	3.631
Sn	118.7	2655	642.6	5.502
Ta	180.9	2780	675.6	4.747
^{197}Au	197.0	2800	680.8	4.233
Pb	207.2	2811	683.6	4.351
^{209}Bi	209.0	2813	684.4	4.144

$$(Channel_100) = (-58.84 \pm 0.131) + (0.2642 \pm 0.00005) \times (Energy)$$

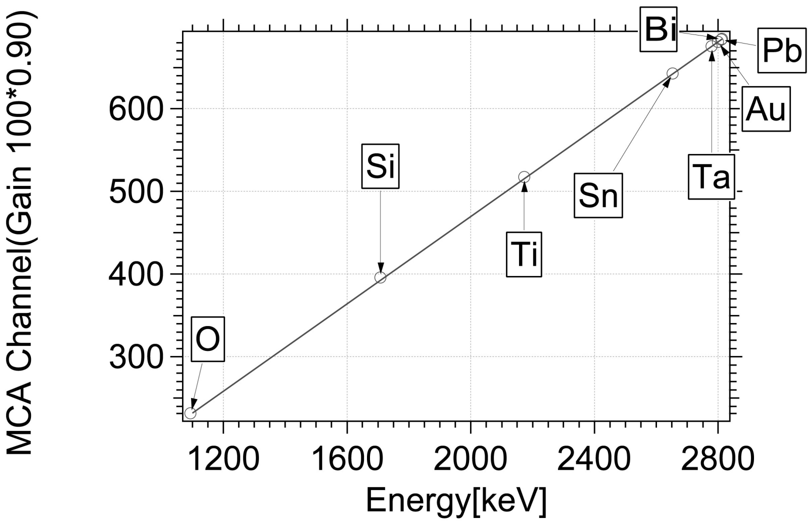


図 2-2-2-1 表 2-2-2-1 の「チャンネル」を「kE」に対してプロットし、最小 2 乗法で直線の傾きと切片とを求めた。

他の粗レンジについては、SSD からの信号の代わりに標準パルス発生器をスペクトル分析増幅器の入力とし、信号ピークが現れる位置の対応から簡易測定した。その結果、チャンネル間の対応を

$$Ch(200 \times 0.90) = 2.120 \times Ch(100 \times 0.90) + 56.19$$ 式 2-2-2-3

$$Ch(100 \times 0.90) = 1.945 \times Ch(50 \times 0.90) + 51.85$$ 式 2-2-2-4

と、それぞれ求めた。これらの結果をエネルギーについて表すと、

$$E = (3.785 \pm 0.001) \times Ch_{100*0.90} + (222.7 \pm 0.6)\ [\text{keV}]$$ 式 2-2-2-2

$$E = 1.785 \times Ch_{200*0.90} + 122.4\ [\text{keV}]$$ 式 2-2-2-5

$$E = 7.364 \times Ch_{50*0.90} + 419.0\ [\text{keV}]$$ 式 2-2-2-6

となる。

2-2-3　検出器立体角の較正

(a) 幾何学的な立体角の見積もり

ある一定の条件で照射されたビームによって検出される後方散乱粒子数は、検出器の立体角に比例する（式 1-2-1-3）。照射スポットに正対している円形検出器の立体角は、検出器の有感面積半径を r_d、検出器中心と照射スポット中心の距離を L_{out} として、$L_{out} >> r_d$ のとき、$\Omega_G \approx \frac{\pi r_d^2}{L_{out}^2}$ で近似的に評価できる。本研究で用いられた検出器については、表 2-2-3-(a)-1 のようになる。

表 2-2-3-(a)-1　検出器のみかけの立体角の見積もり

	r_d	L_{out}	Ω_G
検出器 1	3 mm	117 mm	2.1 msr
検出器 2	5 mm	158 mm	3.2 msr

検出器の有感面積半径 r_d は幾何学的な外見と一致するとは限らず、正確に求めることが難しい。したがって立体角は幾何学的に評価されるよりはむしろ、標準試料のスペクトルから（式 1-2-1-3）と類似の関係式によって実験的に決められることが多い。以下本節ではエネルギー較正に用いたスペクトルの量的な関係が統一的に説明できるように立体角 Ω を決定する。

(b)測定で得られるスペクトルの高さと立体角

検出器立体角はスペクトルの高さ（MCA 1 チャンネルあたりのカウント数）から求められるので、ここでスペクトルの高さと立体角の関係について述べる。

MCA チャンネル－エネルギー較正に用いた試料のうち、単一元素試料である Sn について、チャンネルあたりの検出粒子数、つまりスペクトルの高さを求める（図 2-2-3-(b)-1）。入射粒子のエネルギーは E_0=3035keV である。これが最表面の Sn 原子核によって散乱され検出される場合、散乱エネルギー分配係数（K－ファクタ）は k(170deg,Sn)=0.8747（1-1-2-15 式）であるから後方散乱プローブのエネルギーは 2655keV（1-1-1-1 式）となり、643ch（2-2-2-2 式、および図 2-2-2-1）に検出される。ここで単純化のため、検出器のエネルギー分解能と、ビームの角度広がりなどを無視する。

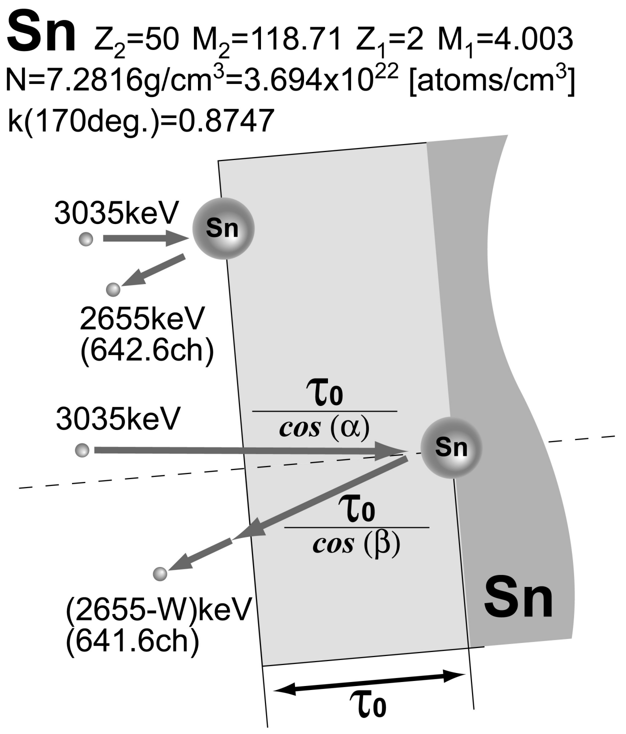


図 2-2-3-(b)-1　表面スペクトル高さの計算（Sn の場合）

試料法線と入射ビームのなす角を α とすると、表面から厚さ τ 0/cos(α)[nm]の領域の N τ 0/ cos(α) [atoms/cm^2]個の Sn 原子核からの散乱が 643[ch]に現れる。（検出器の分解能の制限を無視した場合）

MCA1ch あたりのエネルギー幅 W=3.785[keV/ch]（2-2-2-2 式）なので 2655-3.785=2651.215keV 以下の後方散乱プローブは一つ下のチャンネルである 641.6ch（642ch）に検出される。いま、(2655-W)keV に検出される粒子が試料の表面から深さ τ_0の位置にあったとしよう。Sn の密度を N[atoms/cm^3]とするとき、単位面積あたり、$\frac{N\cdot\tau_0}{\cos\alpha}$ 個の Sn 原子核が 643 チャンネルへの後方散乱に関与す

る。ここでαは入射ビームが試料法線となす角である。$N \cdot \tau_0$ 個でなく $\dfrac{N \cdot \tau_0}{\cos\alpha}$ 個ということに注意が必要である。あるプローブイオンは、Sn 試料中を $\dfrac{\tau_0}{\cos\alpha}$ の距離だけ進み、Sn の阻止能 $S(E) = \left(\dfrac{dE}{dx}\right) = S_{el}(E) + S_n(E)$ [keV/nm](1-3-3-1 式) にしたがって、$\int_0^{\frac{\tau_0}{\cos(\alpha)}} S(E(x))dx$ だけエネルギーを失う。この位置でのプローブエネルギーを E_{before} と定義しよう。すなわち、

$$E_{before} \equiv E_0 - \int_0^{\frac{\tau_0}{\cos(\alpha)}} S(E(x))dx \qquad \text{式 2-2-3-(b)-1}$$

深さ τ_0 の位置にある Sn 原子核に散乱を受けた後のエネルギーを E_{after} とすると、

$$E_{after} \equiv k \cdot E_{before} \qquad \text{式 2-2-3-(b)-2}$$

となる。出射角をβとすると、深さ τ_0 で検出器方向に後方散乱されたプローブは表面に到達するまでに $\dfrac{\tau_0}{\cos\beta}$ の道のりを通過しなければならない。出射角βは、試料法線と、試料照射スポット中心と検出器とを結ぶ出射線に挟まれた角である。本研究では入射ビーム、出射線、試料法線が同一平面上にある、いわゆる IBM 方式の配置[1]なので、

β＝(180 度-散乱角)-入射角α [deg.] 式 2-2-3-(b)-3

である。プローブが表面から脱出する際のエネルギーを E_{out} とすると、

$$E_{out} = E_{after} - \int_0^{\frac{\tau_0}{\cos(\beta)}} S(E(x'))dx' \qquad \text{式 2-2-3-(b)-4}$$

と書ける。

後方散乱粒子の脱出エネルギー E_{out} が E_{out}=2655-W[keV]になるように深さ τ_0 を決定することができる。(式 2-2-3-(b)-1,2,および 4) から、

$$kE_0 - W = k\left(E_0 - \int_0^{\frac{\tau_0}{\cos\alpha}} S(E(x))dx\right) - \int_0^{\frac{\tau_0}{\cos\beta}} S(E(x'))dx' \qquad \text{式 2-2-3-(b)-5}$$

表面から $\dfrac{\tau_0}{\cos\alpha}$ までの薄い領域における阻止能の入射経路に沿った平均値を S_{In}

とし、深さ $\dfrac{\tau_0}{\cos\alpha}$ から表面へ脱出するまでの出射経路に沿った平均値を S_{Out} と書くと、（式 2-2-3-(b)-5）のエネルギー減衰を表す積分を平均阻止能と経路長の積で表すことが出来て、

$$kE_0 - W = k\left(E_0 - \frac{\tau_0}{\cos\alpha} S_{In}\right) - \frac{\tau_0}{\cos\beta} S_{Out} \qquad \text{式 2-2-3-(b)-6}$$

（式 2-2-3-(b)-6）を τ_0 について解くと、

$$\tau_0 = \frac{W}{\left(\dfrac{k \cdot S_{In}}{\cos(\alpha)} + \dfrac{S_{Out}}{\cos(\beta)}\right)} \qquad \text{式 2-2-3-(b)-7}$$

となる。したがって、最表面に相当する MCA の試料際表面に相当する 1 チャンネルに検出されるカウント数の期待値 $\langle H_0 \rangle$ は、（式 1-2-1-3）において $t = \tau_0$ として、

$$\langle H_0 \rangle = \frac{1}{E_0 - E_{before}} \int_{E_{before}}^{E_0} \sigma dE \cdot \Omega \cdot Q \cdot N \frac{W}{\left(\dfrac{k \cdot S_{In}}{\cos(\alpha)} + \dfrac{S_{Out}}{\cos(\beta)}\right)} \qquad \text{式 2-2-3-(b)-8}$$

となる。$E_{before} \equiv E_0 - \dfrac{\tau_0}{\cos(\alpha)} S_{In}$（式 2-2-3-(b)-1）であったから、

$$\langle H_0 \rangle = \frac{\cos(\alpha)}{\tau_0 S_{In}} \int_{E_0 - \frac{\tau_0}{\cos(\alpha)} S_{In}}^{E_0} \sigma dE \cdot \Omega \cdot Q \cdot N \frac{W}{\left(\dfrac{k \cdot S_{In}}{\cos(\alpha)} + \dfrac{S_{Out}}{\cos(\beta)}\right)} \qquad \text{式 2-2-3-(b)-9}$$

となり、Ω について解くと、

$$\Omega = \frac{1}{\sigma_{In} \cdot Q \cdot N \cdot W} \left(\frac{k \cdot S_{In}}{\cos(\alpha)} + \frac{S_{Out}}{\cos(\beta)}\right) \langle H_0 \rangle \qquad \text{式 2-2-3-(b)-10}$$

が得られる。ここで（式 2-2-3-(b)-9）の微分散乱断面積の積分を、入射経路にわたる平均値 σ_{In} で置き換えた。さらに、$\varepsilon_{In} \equiv \dfrac{S_{In}}{N}$、$\varepsilon_{Out} \equiv \dfrac{S_{Out}}{N}$ を定義すると、

$$\Omega = \frac{1}{\sigma_{In} \cdot Q \cdot W} \left(\frac{k \cdot \varepsilon_{In}}{\cos(\alpha)} + \frac{\varepsilon_{Out}}{\cos(\beta)}\right) \langle H_0 \rangle \qquad \text{式 2-2-3-(b)-11}$$

と密度 N に依存しない形に書ける。

実際にスペクトルを計算する際には、経路中の平均値 ε_{In} などは、阻止断面積を E_0 の周りに Taylor 多項式に展開して行うが、以下では説明の簡単さのために、

展開の第１項だけでおおまかに評価する。すなわち$\varepsilon_{In} \to \varepsilon(E_0)$、$\varepsilon_{Out} \to \varepsilon(kE_0)$、$\sigma_{In} \to \sigma(E_0)$の近似でおよびΩを評価すると次のようになる。すなわち、

$$\tau_0 = \frac{W}{N\left(\frac{k\cdot\varepsilon(E_0)}{\cos(\alpha)} + \frac{\varepsilon(kE_0)}{\cos(\beta)}\right)}$$ 式 2-2-3-(b)-12

$$\Omega_0 = \frac{1}{\sigma(E_0)\cdot Q\cdot W}\left(\frac{k\cdot\varepsilon(E_0)}{\cos(\alpha)} + \frac{\varepsilon(kE_0)}{\cos(\beta)}\right)\langle H_0\rangle$$ 式 2-2-3-(b)-13

となる。

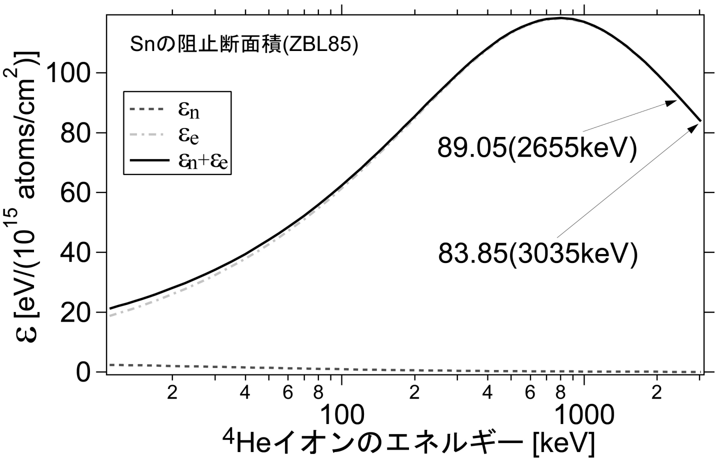


図 2-2-3-(b)-2　ZBL85 による Sn の阻止断面積

この式に、N(Sn)=3.694x10^{22}[atoms/cm^3], ε(E$_0$,Sn)=83.85[eV/(10^{15}atoms/ cm^2)], ε(kE$_0$,Sn)= 89.05 [eV/10^{15}atoms/(10^{15}atoms/ cm^2)]（図 2-2-3-(b)-2）, cos(5deg)=0.9962, σ(Sn,170deg)= 1.425 x10^{-24}[cm^2/sr], Q(^{4}He$^+$,10μC)= 6.242x10^{13}, W=3785[eV/ch]
を代入すると、

$$\tau_0 = \frac{3785[eV/ch]}{3.694\times10^{22}[atoms/cm^3]\times163.0[\mathrm{eV/(10^{15}\,atoms/cm^2)}]} = 6.286\times10^{-7}[cm/ch]$$ 式 2-2-3-(b)-14

$$\Omega_0[sr] = \frac{1}{1.425\times10^{-24}[\mathrm{cm^2/sr}]\cdot6.242\times10^{13}\cdot3785[eV/ch]}\times163.0[\mathrm{eV/(10^{15}\,atoms/cm^2)}]\langle H_0\rangle = 4.842\times10^{-7}[sr/(counts/ch)]\langle H_0\rangle[counts/ch]$$

（式 2-2-3-(b)-15）

となる。仮に、Ωに幾何学的な見積もりΩ=2.1x10^{-3}[sr]　（表 2-2-3-1）を用いる

と、およそ<H_0>は 4.3×10^2 カウントとなる。
また、MCA チャンネルーエネルギー較正測定の結果（表 2-2-2-1）より、Sn 試料の信号立ち上がり幅は 5.502[ch](FWHM)であったから、表面における深さ分解能は表面近似で見積もった $\tau_0 = 6.286[nm/ch]$ に 5.502[ch]を掛けた 35[nm]程度と見積もられる。

(c)測定値による立体角の決定

1-3-1 節の図 1-3-1 に示したように、試料を仮想的な薄層に分け、2-2-3-(b)節で述べたような手続きに従って逐次的にチャンネルあたりのカウント数を計算していくと、スペクトル全体を計算することができる。そのための計算機プログラムがいくつか発表されている。本研究では RUMP[21]を計算に用いる。Sn に対して計算で求めたスペクトルと、（表 2-2-2-1）のために測定した結果とを併せて表示すると図 2-2-3-(c)-1 のようになる。

図 2-2-3-(c)-1 では、1 チャンネルあたりのカウント数は 3500 カウント程度であり、表面近似による見積もり 4300 カウントより 2 割程度少ない。したがって、真の立体角も幾何学的な見積もりより 2 割程度少なく 2.1[msr] ×0.8=1.7[msr]程度になる。ここでは議論しないが、Sn 試料表面では Pb と O によるコンタミネーションが確認され、Sn 単体から期待されるカウント数より少なくなっている。したがって、汚染の影響のない試料内部の 500ch-570ch の測定値について、最小 2 乗法で計算値が合うように立体角を決めると、

$$\Omega=1.737[msr] \qquad \text{（式 2-2-3-(c)-1）}$$

が得られる。Ω=1.737[msr]の値で他のスペクトルもよく説明することが出来る。

図 2-2-3-(c)-2 に SiO2(101nm)/Si 試料について、測定値と計算値とを重ねて示す。500ch 以下の領域で、測定値の方が若干大きくなっているのは計算で考慮されていない多重散乱の効果(1-3-7 節)と、結晶シリコン試料の阻止能をアモルファスシリコンの阻止能で見積もったことによる誤差である。

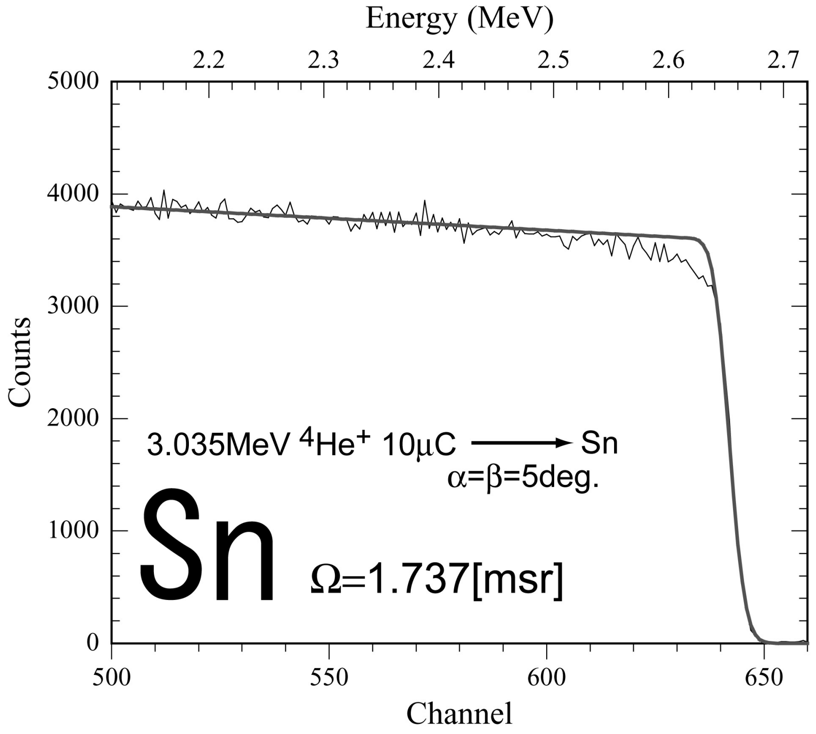


図 2-2-3-(c)-1　Sn についての後方散乱スペクトルの測定値と、Ω=1.737 で計算した値とを示す。620ch-640ch 付近でのずれは、試料のコンタミネーション(Pb)によるものである。

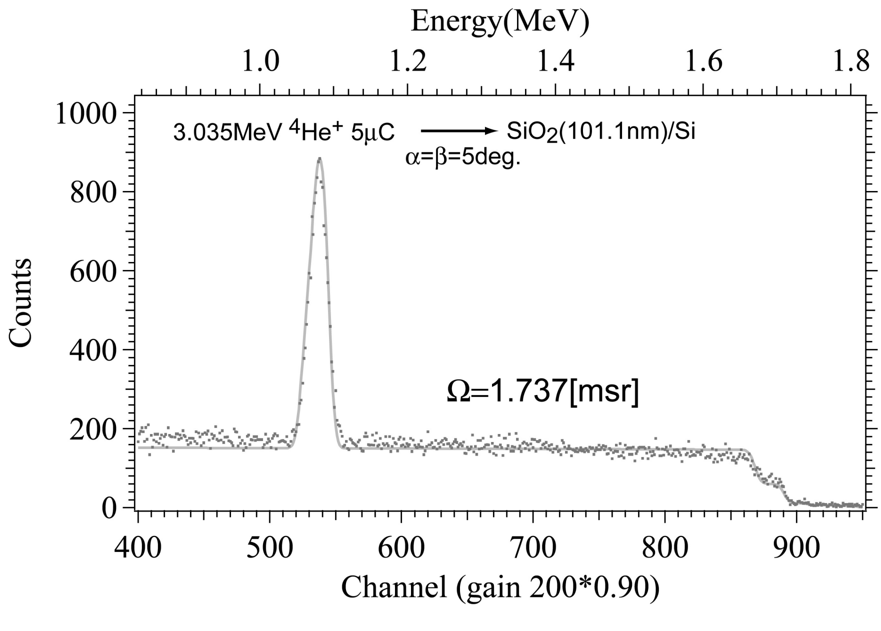


図 2-2-3-(c)-2　SiO_2(101nm)/Si について後方散乱スペクトルの測定値（図 2-2-1-2 と同じデータ）と、Ω=1.737[msr]で計算した値とを示す。

2-2-4 深さーエネルギー変換

再び前節の Sn を例に深さとエネルギーの変換について述べる。深さはスペクトルを逐次計算する際に、表面についてτ_0 を求めたように決められるが、ここではもう一度簡単に見ておく。
イオンビームで測定される「深さ」は試料の阻止断面積によるエネルギー減衰である。実際の空間的広がりに変換するには何らかの方法で測定した密度に関する情報が必要となる。阻止能は阻止断面積に原子密度を掛けて得られる。

プローブイオンの試料通過距離を x、プローブイオンのエネルギーを E(x), 試料の阻止能を S(E)=dE/dx と置くと、

$$dx = \frac{dx}{dE}(E)dE \qquad \text{式 2-2-4-1}$$

であるから

$$x = \int_{E}^{E0} \frac{dx}{dE}(E)dE = \int_{E}^{E0} \left(\frac{dE}{dx}\right)^{-1} dE = \int_{E}^{E0} \frac{1}{S(E)} dE \qquad \text{式 2-2-4-2}$$

の関係がある。即ち、阻止能の逆数をエネルギー区間に渡って積分すれば透過距離 x となる。図 2-2-3-(b)-2 に示した Sn の阻止断面積に密度 N(Sn)=3.694×10^{22}[atoms/cm^3]を掛けて阻止能とし、その逆数を積分することによってプローブイオンのエネルギーと透過距離の関係（図 2-2-4-1）が得られる。

E_0=3035keV で入射したプローブイオンは、Sn 中を平均 8μm 以上進んで止まる。Sn 試料の深さ 1μm にある原子核からの 170 度方向への後方散乱は、スペクトルの 475ch に現れる。これは次のように計算される。
3035keV で入射角 5 度で入射したプローブが、試料の 1μm の位置に到達するまでに透過しなければならない距離は、

1000[nm]／cos(5deg.)=1004[nm]

である。表面から 1004[nm]だけ Sn 中を透過したプローブイオンはそのエネルギーを 3035keV から 2717keV まで減らす。この位置で 170 度方向に後方散乱されたプローブのエネルギーは k 倍になり、2376keV になる。2376keV の後方散乱プローブが表面に到達するまでに

1000[nm]／cos(5deg.)=1004[nm]

透過しなければばならない。この距離はいま偶然に入射角 α と出射角 β が等しいので同じである。試料から脱出するまでに 2376keV の後方散乱イオンは 2019keV となり、475ch に検出される。阻止能がエネルギーに依存するために、入射経路と脱出経路で失うエネルギーは同じではない。したがって、チャンネル－深さの関係は単純な線形ではない。また、入射エネルギーの揺らぎは±1keV(RMS)程度であったが、プローブイオンが入射経路に沿って試料中を進むにつれ、深さ 1μm の位置ではエネルギーストラグリングによってエネルギーの揺らぎは大きくなっている。

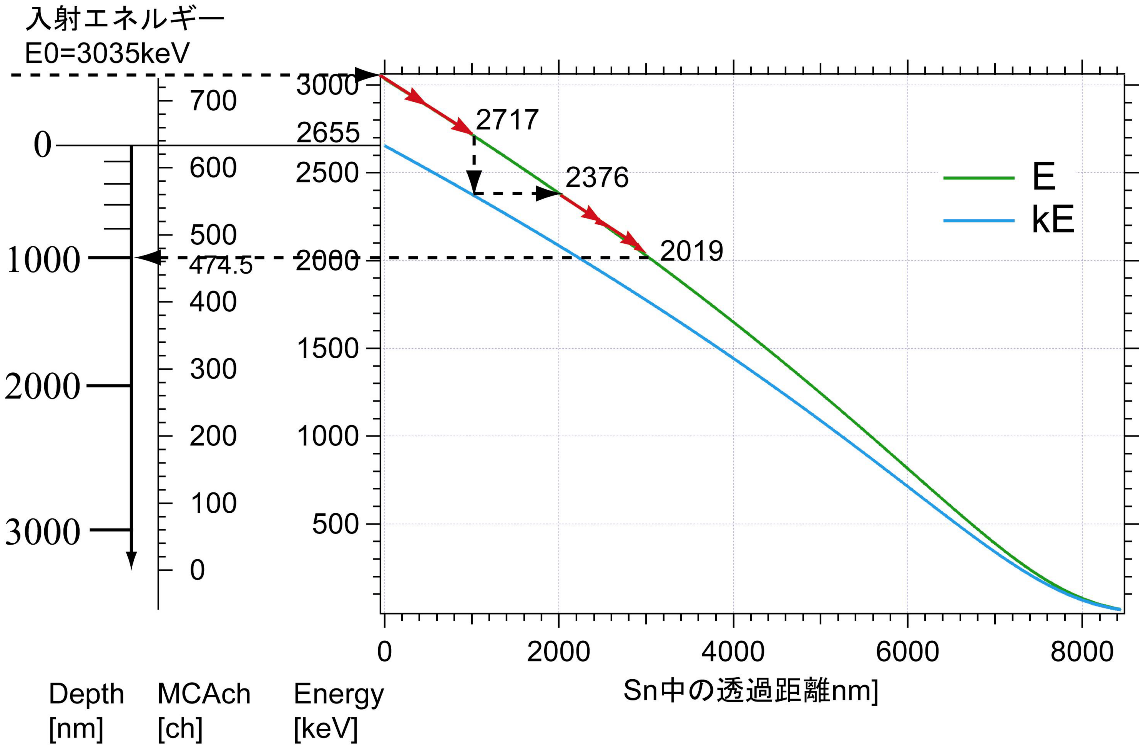


図 2-2-4-1　Sn に E_0=3035keV の He イオンプローブを入射したときのエネルギーを Sn 中での透過距離に対して示す。3035keV で入射したプローブイオンは Sn 中を平均 8μm 以上進む。

1000[nm]厚の $Sn(Z_2=50, N=3.694\times10^{22}[atoms/cm^3])$層透過による Bohr ストラグリングは、式 1-3-5-1 より、

$$\left(\Omega_B^{IN}\right)^2 = 0.26\cdot4\cdot50\cdot3.7\times10^{22}\cdot1\times10^{-4}\times10^{-18}$$
$$= 190[keV^2]$$

であり、RMS 値で表すと±14keV である。3035keV における Chu 補正を 47%とすると $\left(\Omega_{Chu}^{IN}\right)^2 = 89[keV^2]$、RMS 値で表すと±9.4keV(RMS)ということになる。

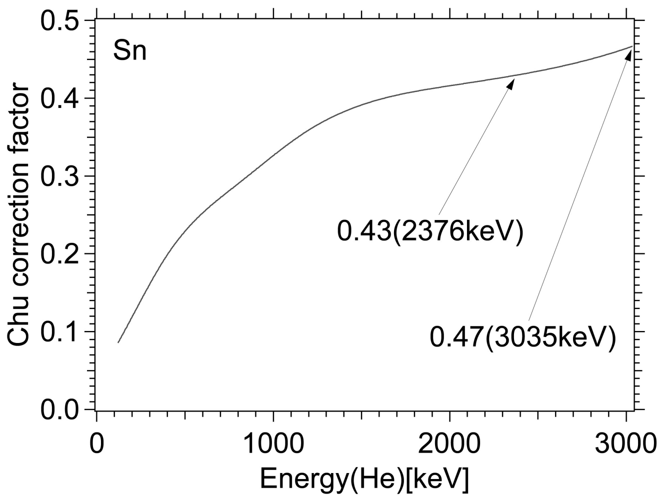


図 2-2-4-2 Sn に対するBohrストラグリングの Chu 補正係数（図 1-3-5 のデータから Sn について抜粋したもの。データにないエネルギーの値は 3 次スプライン関数による補間）

入射エネルギーの統計的な広がりを±1.0keV(RMS)とすると、深さ 1μm の位置の Sn 原子核に散乱される直前のプローブイオン集団のエネルギーの統計的広がりは、Bohr-Chu ストラグリングと、入射イオン集団のエネルギー広がりとをあわせて、

$$\left(\Omega_{Before}\right)^2 = 1^2 + 9.4^2 = 89[keV^2] \qquad \text{式 2-2-4-3}$$

となる。散乱エネルギー分配係数 k<1 であるから散乱後にこの揺らぎは k 倍に圧縮され、

$$\left(\Omega_{After}\right)^2 = (0.8747\times 9.4)^2[keV^2] \qquad \text{式 2-2-4-4}$$

となり、RMS 値で表示すると±8.3keV となる。脱出過程について 2376keV に対する Chu 補正係数が 0.43 であるとすると散乱後脱出するまでに

$$\left(\Omega_{Out}\right)^2 = 190\times 0.43 = 82[keV^2](\pm 9.0[keV])$$

の広がりが加わるので、結局電子エネルギー損失ストラグリングの効果は、

$$\left(\Omega_{STR}\right)^2 = \left(\Omega_{After}\right)^2 + \left(\Omega_{Out}\right)^2 = \left(8.3^2 + 9.0^2\right)[keV^2] \qquad \text{式 2-2-4-5}$$

から±12[keV](RMS)が、検出器分解能と検出器立体角効果、同位体の非分離効果などの検出系分解能の制限に加わる。これらを含んだ検出系の総合分解能を Sn 信号の立ち上がり幅から 21keV(FWHM)、すなわち±9keV(RMS)とすると、

$$\left(\Omega_{Total}\right)^2 = 9^2 + 12^2 = 15^2[keV^2] \qquad \text{式 2-2-4-6}$$

から±15keV(RMS)、すなわち 35keV(FWHM)となる。以上の見積もりにおいて、

ガウス分布に対する FWHM 値は RMS 値の$2\sqrt{2\ln 2} = 2.355$倍となることを用いた。また、深さ 1μm におけるエネルギー分解能は、電子エネルギー損失ストラグリング以外の分解能の制限を表面の場合と同じ±9[keV](RMS)とし、小角散乱による核エネルギー損失ストラグリングは小さいため無視した。

2019keV から 35keV 離れたエネルギーである 2054keV および 1984keV の後方散乱粒子を生じさせる Sn 原子核の深さは次のように求められる。

式 2-2-3-(b)-6 を導いたのと同様の議論によって、深さτに存在する原子核によって後方散乱され検出される場合の平均検出エネルギーE_{Out}は、

$$E_{Out} = k\left(E_0 - \frac{\tau}{\cos\alpha}S_{In}\right) - \frac{\tau}{\cos\beta}S_{Out} \qquad \text{式 2-2-4-7}$$

と書ける。したがって、

$$\frac{\partial E_{Out}}{\partial \tau}\Delta\tau = -\left(\frac{kS_{In}}{\cos\alpha} + \frac{S_{Out}}{\cos\beta}\right)\Delta\tau \qquad \text{式 2-2-4-8}$$

と表せる。したがって、

$$35[keV] = -\left(\frac{0.8747S_{In}}{0.9962} + \frac{S_{Out}}{0.9962}\right)\Delta\tau \qquad \text{式 2-2-4-9}$$

入射・出射経路に沿った平均阻止能は各々、$S_{In} = \frac{3035 - 2717}{1004} = 0.3167[keV/nm]$、

および、$S_{Out} = \frac{2376 - 2019}{1004} = 0.3556[keV/nm]$となるから、

$$|\Delta\tau| = 55[nm] \qquad \text{式 2-2-4-10}$$

深さ 1000[nm]で後方散乱されて検出された粒子の 35keV のエネルギーの不確定さを深さの不確定さに換算すると±55[nm]と見積もられる。表面における深さ分解能±35[nm]に比べると 1.6 倍ぼやけているということになる。

２－３　酸素測定の感度および深さ分解能

本節では $^{16}O(\alpha,\alpha)^{16}O$ 反応を利用した酸素量測定の深さ分解能、感度および精度について、SiO_2(101nm)/Si 試料についての測定値を基に簡単にまとめておく。

2-3-1 表面における深さ分解能

3032keV 近傍のプローブイオンに対して、入射角 5 度、出射角 5 度、散乱角 170 度の条件で SiO_2(101nm)/Si 試料表面近傍の酸素量を定量しようとするとき、表面における総合エネルギー分解能は、スペクトルの表面 Si の立ち上がりから 12 [keV](FWHM)=5.1[keV](RMS)と見積もることが出来る（図 2-3-1-1）。これはほぼ固体検出器の性能に等しい。

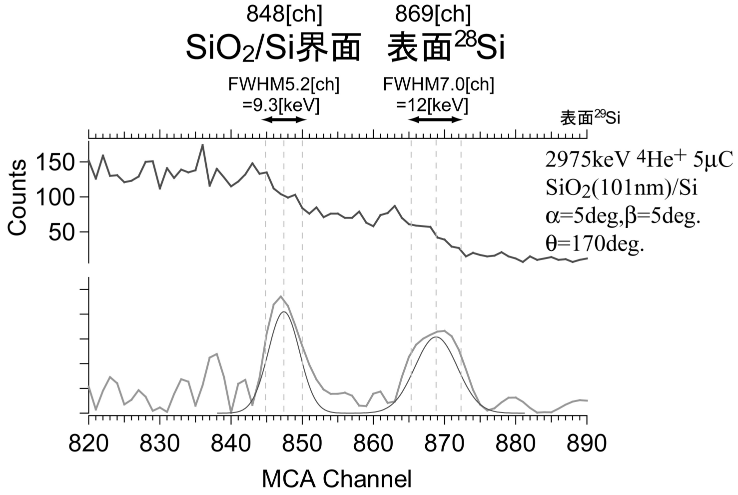


図 2-3-1-1

2975keV のプローブを用いて測定した SiO_2(101nm)/Si 試料の表面 ^{28}Si からの後方散乱に相当するスペクトル部分。FWHM=12[keV]と見積もられる。

SiO_2 試料に入射した 3032keV のプローブイオンが最表面酸素によって後方散乱されるときのエネルギーは k(O)=0.3625 であるから、1099[keV]である。1099keV から FWHM エネルギー分解能である 12keV 離れたエネルギーである 1087keV に散乱を生じさせるような酸素の SiO_2 中の深さは、式 2-2-3-(b)-12 を導出したのと同様の議論によって求められる。それに先立って MCA1ch のエネルギー幅 W=1.785[keV/ch]に相当する SiO_2 層の厚さ τ_0 を計算しておこう。（式 2-2-3-(b)-6）より、τ_0 は、

$$\tau_0 = \frac{W}{\left(\frac{k \cdot S_{In}}{\cos(\alpha)} + \frac{S_{Out}}{\cos(\beta)}\right)} = \frac{1.785 \times 10^3}{\left(\frac{0.3625 \cdot 203.4 \times 10^7}{0.9962} + \frac{319.7 \times 10^7}{0.9962}\right)} = 4.520[nm]$$

（式 2-3-1-1）

と求められる。ここで、阻止能のエネルギー依存性 $\frac{dS}{dE}$ は MCA1 チャンネル

のエネルギー幅 W に比べて小さいので、式 2-2-3-(b)-9 から、2-2-3-(b)-12 を導いたときと同様、阻止能の評価を試料表面の値で行い（表面近似）、$S_{In}=S(E_0)$、$S_{Out}=S(kE_0)$とし、密度 $N(SiO_2)$=2.20[g/cm^3]=6.62x10^{22}[atoms/cm^3]の SiO_2 層の阻止能を、Bragg 則（1-3-2 節）を利用して 203.4[eV/nm]（E=3032keV）、319.7[eV/nm]（E=1099keV）とした。エネルギー分解能 12keV(FWHM)はチャンネル幅でいうと、6.7[ch]、RMS 値である 5.1[keV]はチャンネル幅でいうと 2.9[ch]=13[nm]である。したがって、表面における深さ分解能Δtは、

$$\Delta t = 6.7 \times \tau_0 = 30[nm]$$

となり、101nm の酸化膜中においては表面近傍(13nm±13nm)、43nm 近傍(43nm±13nm)、73nm 近傍(73nm±13nm)と互いに 30nm 離れた 3 つの領域からの酸素量が区別できることを意味する。図 2-2-1-3 においてもほぼ同じ高さの 4 つのピークが区別されているのが見て取れる。

2-3-2 表面における酸素定量精度および感度

1-2-6 節でスパッタリング過程との競合で決まる検出感度について述べた。軽元素基板の上の重元素の分析と違い、SiO_2 中の O の定量では O と下地の Si との分離について議論する必要があることと、スパッタリング収量が実験値に基づいていないことのために、1-2-6 節の議論はそのままでは適用できない。しかし手始めに同じ議論を試み、その後に実証感度について議論する。

Si 基板上に形成された非常に薄い SiO_2 層を考える。非常に薄いという意味は、酸素に後方散乱されたプローブイオンのエネルギー幅が MCA の 1 チャンネルより狭い程度、即ち、4.5nm 程度（前節参照）より薄いという意味である。3.032MeV の He イオンを試料に入射角 5 度で照射し、散乱角 170 度の位置に置かれた立体角 1.737[msr]の検出器で後方散乱粒子を検出することを考える。^{16}O の共鳴微分散乱断面積のピークは 0.73[b/sr](3032keV)である。酸化膜が非常に薄く、その中でのビームエネルギー減衰が 1keV 程度の場合には、共鳴微分散乱断面積としてピーク値をそのまま使用してよい。プローブイオンによるスパッタリング収量を 10^{-3} と仮定し、検出量に±10%の精度を保障するために必要なカウント数を 100 カウントとする。ビーム直径を 1mm、ビーム照射面積を

$\pi \times 0.5 \times \dfrac{0.5}{0.9662} \approx 8 \times 10^{-3}[cm^2]$ とするとき、ビーム照射面積あたり 100 カウント

の収量を単位面積あたりの収量に換算すると、

$100/\left(8\times10^{-3}\right)=1.3\times10^{4}[counts/cm^{2}]$となる。式 1-2-6-5 より、スパッタリングとの競合によって決まる検出下限 N_{s0} が、

$$N_{s0}=\sqrt{\frac{\langle Y_{sp}\rangle\langle Y\rangle}{\sigma\Omega}}=\sqrt{\frac{10^{-3}\cdot1.3\times10^{4}}{0.73\times10^{-24}\cdot1.737\times10^{-3}}}=1\times10^{14}[atoms/cm^{2}] \quad \text{（式 2-3-2-1）}$$

となり、Si(100)面の単原子層の面積密度$6.8\times10^{14}[atoms/cm^{2}]$の約 15%となる。

このとき酸素原子が散逸してしまうプローブ照射量 Q の上限は、(式 1-2-6-4) より$1\times10^{17}[cm^{-2}]$であり、ドーズ量換算では$\dfrac{8\times10^{14}}{6.2\times10^{12}}\approx130[\mu C]$となる。これは 5[nA]のビーム電流で、7 時間強の測定となる。つまり、$1\times10^{14}[atoms/cm^{2}]$の酸素が Si 基板表面に存在した場合、5[nA]のビーム電流で、7 時間強の測定をすると、酸素に由来する後方散乱収量が 100 カウント得られ、測定後に酸素は散逸してしまうということになる。

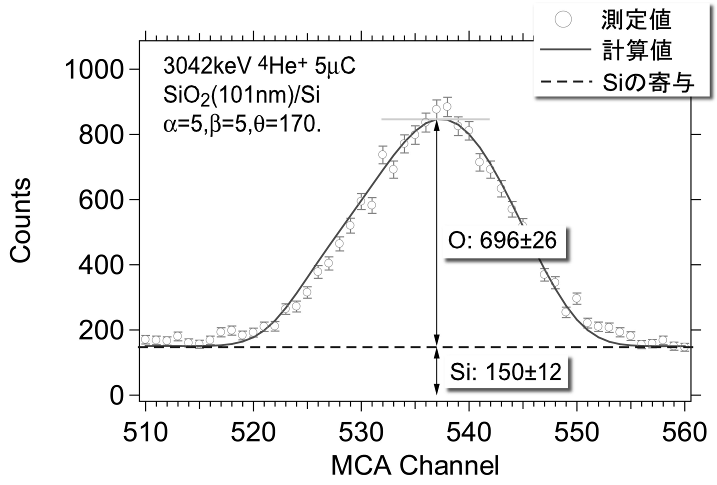


図 2-3-2-1

3042keV のプローブを用いて測定した SiO2(101nm)/Si 試料の表面酸素からの後方散乱に相当するスペクトル部分。

次に、エネルギー較正の際に核共鳴条件で測定した SiO_2 試料のスペクトルに基づいた実証測定精度および感度について考える。

3032keV 付近のエネルギーの 1 価プローブイオン 5μC を用いて、入射角 5 度、散乱角 170 度、出射角 5 度で後方散乱粒子を検出することを考える。この測定条件では、酸素共鳴信号と下地の Si からの後方散乱粒子とが重なる。(図 2-3-2-1) しかし Si 基板の素性はよくわかっているので、下地の Si 基板からの収量は、チャンネルあたり 150 カウント±12 カウント、酸素共鳴ピークの信号は 537 チャ

ンネルにおいて 696 カウント±26 カウントと分離できる。したがって共鳴ピーク高さから酸素量を決定した場合の統計誤差はこの場合、

$$\frac{26}{696} \approx 0.037 \qquad \text{（式 2-3-2-2）}$$

すなわち±4%程度になる。立体角、照射エネルギー、照射量等の誤差はこれらより一桁小さいオーダーであるからこれが最終的な測定精度と考えてよい。

感度について考えるために、仮想的に表面の SiO_2 の膜厚を薄くしていくことを考える。酸素からの後方散乱粒子のカウント数が、基板シリコンのカウント数の揺らぎと同程度になる量がこの場合の検出下限を与える。スペクトルに対する Si 基板の寄与は 150 カウント±12 カウント(図 2-3-2-1)である。したがって、酸素に由来する 1 チャンネル辺りのカウントが Si 基板のカウントの RMS 誤差と同程度の 12 カウント、あるいは、RMS 誤差の 3 倍（いわゆる 3σ）となる 36 カウントになることが酸素の分離検出下限といえる。

MCA1 チャンネルに相当する SiO_2 層の厚さは表面近似を用いて計算すると 4.520nm （式 2-3-1-1）である。4.520[nm]の SiO_2 層に由来する後方散乱粒子カウントは、1 価の He イオン 5μC のドーズ量に対して 786 カウントと見積もられる。これは次のように計算される。

試料表面酸素からの 1ch あたりのカウント数の期待値は、検出系のエネルギー分解能の制限を無視し、Rutherford 散乱断面積（式 1-2-2-1）$\sigma_{\mathrm{R}}(\mathrm{E}_0, 170\,\mathrm{deg}) = 0.03220\,[\mathrm{b/sr}]$ を用いると、

$$\begin{aligned}\langle H_0(O)\rangle &= \sigma_R \cdot \Omega \cdot Q \cdot N\tau_0 \\ &= 0.03220\times10^{-24}\cdot1.737\times10^{-3}\cdot3.141\times10^{13}\cdot4.41\times10^{22}\cdot4.520\times10^{-7} \qquad \text{（式 2-3-2-2）} \\ &= 35.02[counts/ch]\end{aligned}$$

である。ここで酸素原子核の密度として、

$\mathrm{N(O)} = \frac{2}{3}\times6.62\times10^{22} = 4.41\times10^{22}[\mathrm{atoms/cm^3}]$ を用いた。次に、共鳴核反応による散乱断面積を用いて、試料表面酸素からの 1ch あたりのカウント数を見積もるが、共鳴散乱断面積のエネルギー依存性 $\frac{d\sigma}{dE}$ は大きいから、

$\sigma_{\mathrm{R}}(\mathrm{E}_0, 170\,\mathrm{deg}) = 0.03220\,[\mathrm{b/sr}]$ を単純に共鳴微分散乱断面積のピーク値 $\sigma^*(\mathrm{E}_0, 170\,\mathrm{deg}) = 0.73\,[\mathrm{b/sr}]$ (図 2-1-1) で置き換えると誤差が大きくなりうるので、表面の厚さ τ_0 の SiO_2 層における微分散乱断面積の平均を考える必要がある。厚

さτ_0の SiO_2 層透過後のプローブイオンのエネルギーE_{before}(式 2-2-3-(b)-1)は、表面近似を用いて、

$$E_{before} \equiv E_0 - \frac{\tau_0}{\cos(\alpha)} S_{In} = 3032[keV] - \frac{4.520}{0.9962} \times 203.4 \times 10^{-3}[keV]$$
$$= (3032 - 0.9229)[keV]$$

となる。エネルギー減少分が、MCA1ch の幅 W=1.785 のおよそ半分となっているのは、脱出経路に沿ったエネルギー減少は関与しないからである。

Leavitt の値[5]によれば、$\sigma^*(3032\text{keV}) = 0.731\,[\text{b/sr}]$、$\sigma^*(3031\text{keV}) = 0.715\,[\text{b/sr}]$ であるから、SiO_2 層の最表面の 4.520[nm]にわたる平均値$\overline{\sigma^*} = 0.723[b/sr]$である。従って、3032keV のプローブイオンビームを照射した場合の最表面酸素に由来する後方散乱粒子収量は、

$$\langle H_0(O) \rangle^* = \frac{\overline{\sigma^*}}{\sigma_R} \cdot \Omega \cdot Q \cdot N\tau_0$$
$$= \frac{0.723}{0.0322} \times 35.02 = 786[counts/ch]$$

となる。

さて、この 786 カウントは、検出系の分解能の制限を無視して得られた値である。実際には検出系の分解能が 12[keV](FWHM) (図 2-3-1-1)なので、12keV の正規分布のコンボリューションによって、前後の MCA チャンネルに分散して検出され、中心の 1ch で検出されるのは 14%の 110 カウントになる。(図 2-3-2-2)

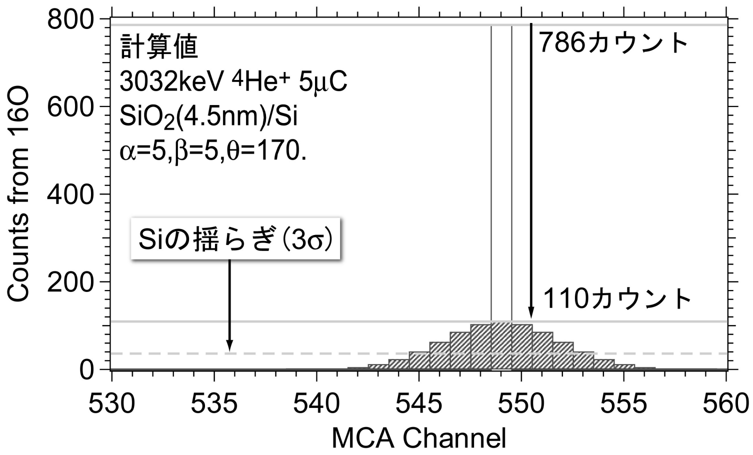


図 2-3-2-2

MCA1ch 幅に相当する SiO_2(4.5nm)中の酸素に由来する収量の計算値。786 カウントが正規分布のコンボリューションによってピーク値 110 カウントの寄与となる。

基板 Si の揺らぎの RMS 値が 12[counts/ch]なので、その 3 倍のピーク高さを与

えるのは、SiO_2 層で 1.5[nm]となり、これが検出下限の一つとなる。

２－４　第２章のまとめ

本章では、核共鳴反応 $^{16}O(\alpha,\alpha)^{16}O$ を用いた酸素の高感度検出系の構築について述べられた。MCA の 1 チャンネル幅が 1.785keV の測定系を用いて、Rutherford 散乱に比べて約 20 倍の酸素感度の選択的増強が実証された。Si 基板信号との分離条件によって決まる酸素検出感度は Si 上に形成された SiO_2 膜厚で 1.5nm であり、表面近傍での深さ分解能は 30nm、測定精度は 4%である。

- 核共鳴反応散乱断面積として 3032keV に共鳴ピークを持つ Leavitt らの値が採用された。
- 表面に厚さ 101nm の SiO_2 層を持つ Si 試料を用いて照射エネルギーの較正が行われた。（2-2-1 節）種々の元素を含む試料を測定することによって、MCA チャンネルーエネルギー変換式(2-2-2 節)および検出器立体角が決定（2-2-3-(c)節）された。
- 表面に厚さ 101nm の SiO_2 層を持つ Si 試料を用いて測定が行われ、表面近傍における酸素に対する深さ分解能が 30[nm]であると決定された（2-3-1 節）。
- 3032keV 付近のエネルギーの１価プローブイオン 5μC を用いて、入射角 5 度、散乱角 170 度、出射角 5 度で後方散乱粒子を検出する場合、101nm の厚さをもつ SiO_2 膜中の深さ 5-31nm（18nm を中心とする前後 13nm にわたる領域）中の酸素量の測定誤差は 4%であると求められた。
- スパッタリングによる散逸との競合で決まる表面酸素感度は、$1\times10^{14}[atoms/cm^2]$ と見積もられた。また Si 基板に由来する信号との分離によって決まる感度は SiO_2 層の厚さ換算で 1.5[nm]と見積もられた。

第 2 章の参考文献

[1] J.R. Tesmer and M. Nastasi eds. *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*, Materials Research Society, Pittsburgh, (1995).

[2]G Amsel, and W A Lanford, **“***Nuclear Reaction Techniques in Materials Analysis***”** Annual Review of Nuclear and Particle Science, Vol.34: pp. 435-460, (1984)

[3] R. Bird, “*Nuclear cross sections for ion beam analysis”*, Nucl. Instrum. and Meth. Vol. 168, pp. 85-91(1980).

[4]J. R. Cameron,”*Elastic Scattering of Alpha-Particles by Oxygen*”, Phys. Rev. 90, p839 (1953).

[5] J. A. Leavitt, L. C. McIntyre, Jr. , M. D. Ashbaugh, J. G. Oder, Z. Lin and B. Dezfouly-Arjomandy , “*Cross sections for 170.5° backscattering of ^{4}He from oxygen for ^{4}He energies between 1.8 and 5.0 MeV*”, Nucl. Instrum. and Meth. B, Vol. 44, pp. 260-265(1990).

[6]H. Cheng, H. Shen, J. Tang and F. Yang **, “***Cross sections for 170° backscattering of ^{4}He from oxygen in the energy range of 2.0–9.0 MeV***”**, Nucl. Instrum. Meth. B, Vol. 83 , pp. 449-453(1993).

[7]H. Shen, H. Cheng, J.Tang and F. Yang *,”Evaluation of non-Rutherford cross sections”***,** Nucl. Instrum. and Meth. B, Vol. 90, pp. 593-595(1994).

[8]E. Berthoumieux, B. Berthier, C. Moreau, J. P. Gallien and A. C. Raoux, *“Parameterization of nuclear reactions cross section using R-matrix theory”*, Nucl. Instrum. and Meth. B, Vol. 136-138, pp. 55-59(1998).

[9] D. R. Tilley, C. M. Cheves, J. H. Kelley, S. Raman and H. R. Weller, “*Energy levels of light nuclei A = 20*”, Nucl. Phys. A, Vol. 636, pp. 249-364(1998).

[10] J. A. Leavitt, L. C. McIntyre, Jr., *“Non-Rutherford ^{4}He cross sections for ion beam analysis”*, Nucl. Instrum. and Meth. B, Vol. 56-57, pp. 734-739(1991).

[11]M. Watamori, K. Oura, T. Hirao and K. Sasabe, “*Backscattering analysis of thin SiO_2 films on Si using $^{16}O(\alpha,\alpha)^{16}O$ 3.045 MeV resonance”*, Nucl. Instrum. and Meth. B, Vol.118, pp. 228-232. (1996)

[12]M. Watamori, K. Oura, T. Hirao and K. Sasabe, “*Channeling analysis of oxygen in oxide materials using $^{16}O(\alpha,\alpha)^{16}O$ resonant backscattering”*, Nucl. Instrum. and Meth. B, Vol. 118, pp. 233-237(1996).

[13]M. Watamori, Y. Maeda, O. Kubo and K. Oura, “*A new method for the detection of native oxide on Si with combined use of $^{16}O(\alpha,\alpha)^{16}O$ resonance and channeling”*, Applied Surface Science, Vol.113-114, pp. 403-407(1997).

[14]V. I. Soroka, M. V. Artsimovich, I. Yu. Lobach, I. F. Mogilnik, V. N. Pavlovich, V. V. Tokarevsky, E. M. Kudriavtsev and B. N. Romanjuk, “*Peculiarities of the $^{16}O(\alpha,\alpha)^{16}O$ 3.045 MeV resonance scattering and its application to investigation of oxygen in silicon*”, Nucl. Instrum. and Meth. B, Vol. 83, pp. 311-318(1993).

[15] W. De Coster, B. Brijs, J. Goemans and W. Vandervorst, “*Depth profiling of light-Z elements with elastic resonances: Oxygen profiling with the 3.045 MeV $^{16}O(\alpha,\alpha)^{16}O$ resonance*”, Nucl. Instrum. and Meth. B, Vol. 66, pp. 283-291(1992).

[16]W. De Coster, B. Brijs, J. Goemans and W. Vandervorst, "*Resonance depth profiling of low-Z elements with target biasing applied to the 3.045 MeV* $^{16}O(\alpha,\alpha)^{16}O$ *resonance*", Nucl. Instrum. and Meth. B, Vol. 64, pp. 417-421(1992).

[17]M. Bozoian, "*A useful formula for departures from Rutherford backscattering*," Nucl. Instrum. and Meth. B, Vol. 82, pp. 602-603(1993).

[18]K. M. Hubbard, J. R. Tesmer, M. Nastasi and M. Bozoian, *"Measured deviations from Rutherford backscattering cross sections using Li-ion beams"*, Nucl. Instrum. and Meth. B, Vol. 58, pp. 121-126(1991).

[19]M. Bozoian, "Thresholds of non-Rutherford nuclear cross sections for ion beam analysis", Nucl. Instrum. and Meth. B, Vol. 56-57, pp. 740-743(1991).

[20]G. Vizkelethy and I.C. Vickridge, SIGMABASE- a database and data server that contains programs, data, and documents that are of interest to the Ion Beam Analysis community. http://ibaserver.physics.is.edu/sigmabase.

[21]L.R. Doolittle, "*A Semiautomatic Algorithm for Rutherford Backscattering Analysis"*, Nucl. Instrum. and Meth. B, Vol. 15, pp.227-231 (1986).

第３章　弾性反跳散乱分析法による水素分布分析系の構築

本章では、弾性反跳散乱分析法による水素分布分析系の構築について述べる。

固体表面近傍の水素の深さ分布を高精度に測定することは、半導体表面のダングリングボンドの制御や水素吸蔵合金の改良など幅広い応用分野をもつ基礎技術である。低速イオンで試料をスパッタリングする２次イオン質量分析法（SIMS）に比べて、試料全体の構造を壊さずに測定する高エネルギーイオンプローブを用いた弾性反跳散乱分析法は、固体表面近傍の水素の深さ分布をより高精度に測定することができる方法であるといわれ研究が続けられている[1]。

ヘリウムイオンをプローブとして用いた場合、プローブイオンは質量の軽い水素原子核との衝突によって後方散乱を起こさない。したがって水素分析のためにはプローブビームを試料表面法線に対して大きい角度で入射し、跳ね飛ばされた反跳水素自身を検出[2][3]することになる。この場合に問題となるのは水素信号をマスクするように高エネルギー側に大量に散乱されてくるプローブイオンと目的の水素とを分離して検出することである。本研究では被測定試料からの水素と前方散乱プローブとを分離するために金属箔に対する透過性の違いが利用される。

３－１　弾性反跳水素検出法の原理

第 1 章で、高速イオンプローブの弾性散乱を用いた組成分析に重要な概念を説明した。他の元素と同様、^{4}He イオンプローブを用いて固体薄膜試料に含まれる水素原子核（プロトン）を検出することが出来る。プローブイオンより重い原子核検出との最大の違いは、水素原子核がプローブより軽いために水素原子核によって散乱されたプローブが後方に跳ね返ってこないという点である。従って ^{4}He イオンプローブの照射によって水素を検出するためには、後方散乱プローブを検出する代わりに、プローブイオンによって試料から叩き出された水素原子核自身を検出することが考えられる[2][3]。本研究では図 3-1-1 のような反射型配置で水素を検出することを試みる。この際、問題となるのは試料を構成する水素以外の元素によって前方散乱される高エネルギープローブイオンである。前方散乱であるために、前方散乱粒子のエネルギーは大きく（式 1-1-2-15）、

散乱断面積は大きい（式 1-2-2-1、図 1-2-2）ことが予想される。これを遮断するために Al 箔に対する透過性の違いを利用することを考える（図 3-1-2）。

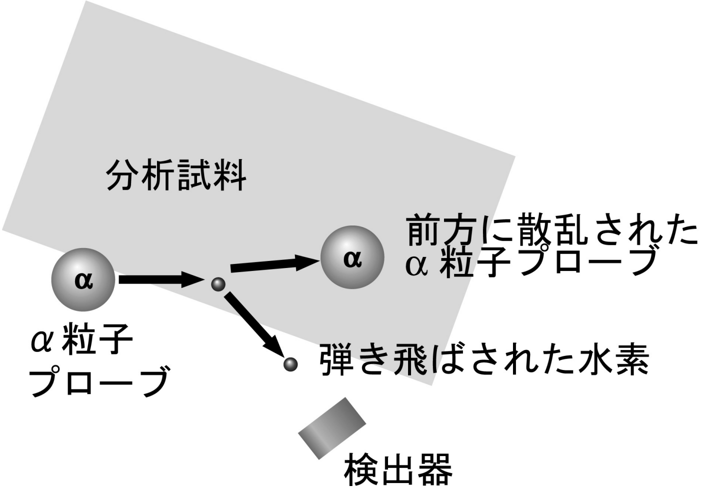


図 3-1-1 反跳水素検出の概念図

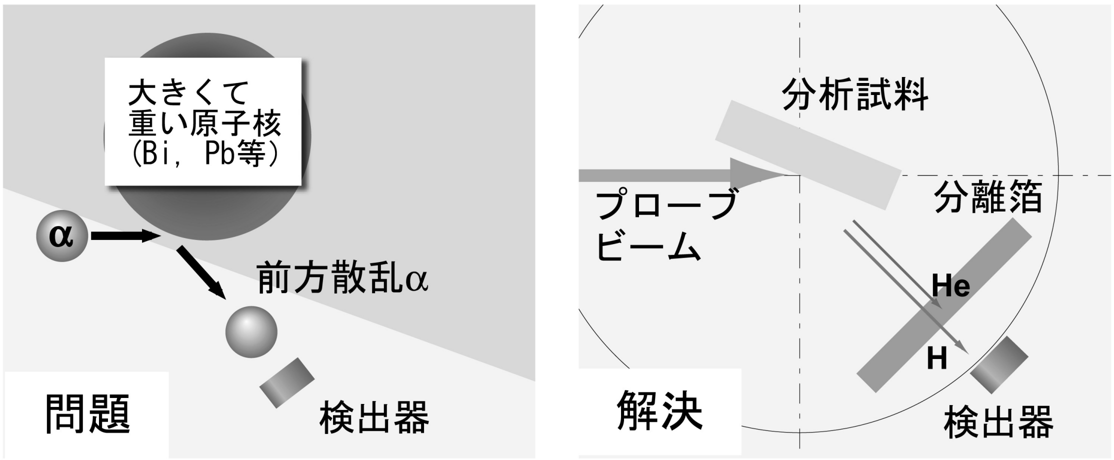


図 3-1-2 金属箔を用いた前方散乱プローブの分離

３－２　水素反跳過程と反跳エネルギー分配係数（$\overline{K}$ ファクタ）

エネルギーと運動量との保存から導かれている散乱エネルギー分配係数 K は水素に対しても大きな違いはなく、式 1-1-2-16 に導いたとおりである。いまエネルギー E_0 のヘリウムイオンが、試料表面近傍の水素によって弾性的に散乱された後のエネルギーを E_1 とするとき、E_0 と E_1 との比が K ファクタであった。

$$K \equiv \frac{E_1}{E_0}$$　式 1-1-1-1（再掲）

水素に対する ^{4}He の散乱エネルギー分配係数（K ファクタ）を図 3-2-1 に示す。

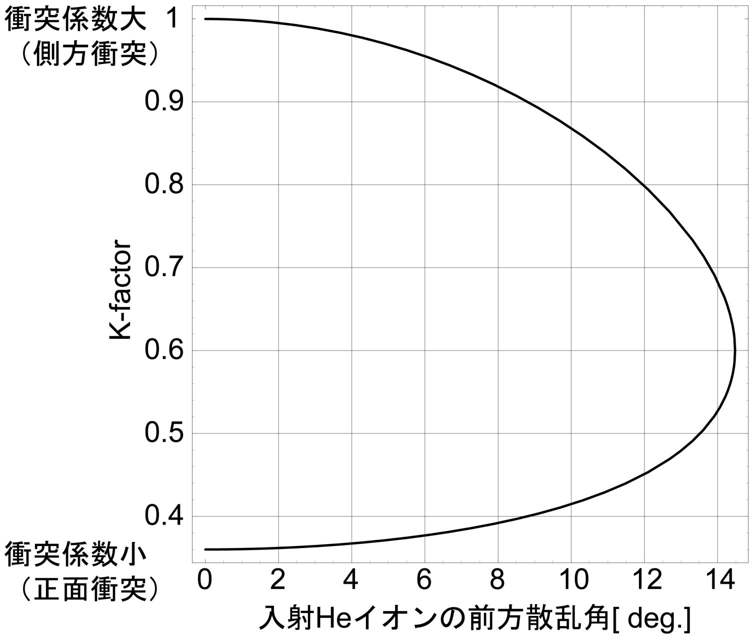


図 3-2-1 水素に対する He の K ファクタ

同じ散乱角 θ に対して 2 種類の K の値があるのは衝突係数の異なる二つの場合を表している。たとえば、散乱角 θ が 0°の場合は、衝突係数が小さく、正面衝突して水素に最大のエネルギーを移譲する場合（このとき反跳角も 0°）と、衝突係数が大きく、側面衝突（このとき反跳角は 90°）して水素原子核をかすめるようにして直進する場合とがある。また水素は軽いためにヘリウムイオン

プローブの進路を大きく曲げることが出来ない。このときの散乱角の最大値θ_cは、$\theta_c \equiv \arcsin\left(\frac{1}{\beta}\right)$で与えられ（式 1-1-2-16）、$\arcsin\left(\frac{1.008}{4.003}\right) = 14.58[\text{deg.}]$である。

ヘリウムイオンプローブによって反跳された水素のエネルギーをE_2とすると、エネルギーの保存から、$E_1 + E_2 = E_0$なので、$E_2 = E_0 - E_1 = (1-K)E_0$が成り立つ。ここで、「反跳エネルギー分配係数」$\overline{K}$を、

$$\overline{K} \equiv 1 - K \qquad \text{式 3-2-1}$$

を定義すると、$E_2 = \overline{K}E_0$と表せる。

水素検出において興味があるのはヘリウムの前方散乱角 θ と K の関係よりも、$\overline{K}$と反跳角 ϕ との関係である。K ファクタを導いたのと同様の議論によって、反跳角 ϕ と$\overline{K}$との関係は、

$$\overline{K} = \frac{4\beta\cos^2\phi}{(1+\beta)^2} \qquad \text{式 3-2-2}$$

と与えられる。ヘリウムイオンプローブに対する$\overline{K}$の値を図に示す。

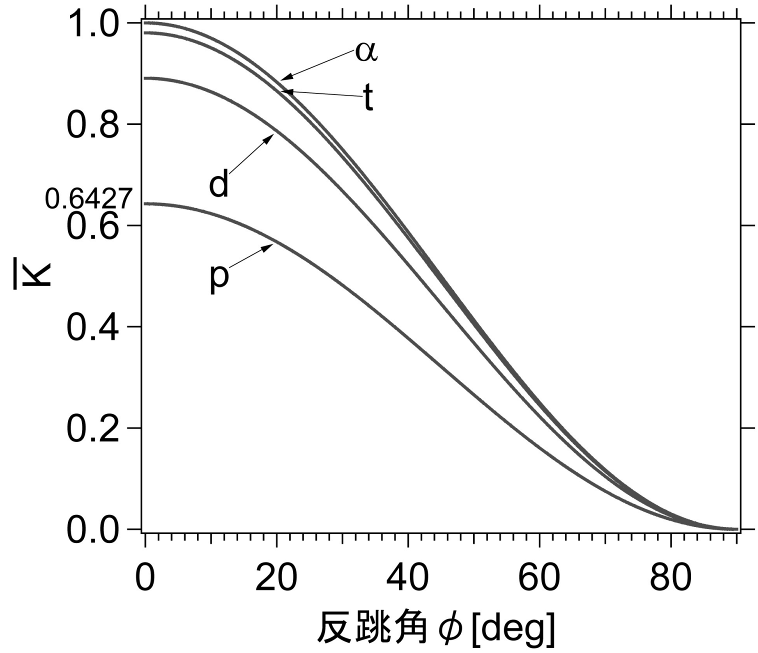


図 3-2-2 水素(p)、重水素(d)、三重水素(t)およびヘリウム(α)に対する$\overline{K}$ファクタと反跳角ϕ

３－３　散乱断面積の Rutherford の値からのずれ

水素原子核の Rutherford 微分散乱断面積についても式 1-2-2-1 の導出と物理的背景は全く同じである。ただし、注意すべき点は、散乱角 θ ではなく反跳角 ϕ に関する微分反跳断面積に書き直す必要があるという点と、水素とその同位体に対しては 1-2-3 節で見たような核力効果が顕著であり、プローブである He イオンのエネルギーが 1MeV を超える領域では実際の微分散乱断面積は Rutherford の値からずれる[1,4-9]という点である。（式 1-2-2-1）と同等な反跳角 ϕ についての微分散乱断面積の式は、CGS 静電単位系で、

$$\sigma_R = \frac{\left(Z_1 Z_2 e^2 (1+\beta)\right)^2}{4E^2 \cos^3 \phi} \qquad \text{式 3-3-1}$$

と表される。ここで $e^2 = 1.4398 \times 10^{-13} [MeV\ cm]$ を用いると計算に便利である。

一方、およそ He イオンプローブのエネルギーが 1 MeV 以上の領域においては、核力効果によって微分散乱断面積は Rutherford の値から外れる[1,4-9]。本研究では、He イオンプローブに対する水素の散乱断面積の実験式として、Tirira 達の提唱[1]しているものを採用する。それは、

$$\log_e \left(\frac{d\sigma^H (E_{He}, \phi)}{d\Omega} \right) = A_1 E_{He} + A_2 + A_3 E_{He}^{-1} + A_4 E_{He}^{-2} \qquad \text{式 3-3-2}$$

で表わされ、それぞれの反跳角 ϕ に対する係数 A_1－A_4 は表 3-3-1 のように与えられる。

表 3-3-1 水素微分反跳断面積の実験式の係数[1]

ϕ (deg)	A_1	A_2	A_3	A_4
0	0.7651	1.7201	5.6116	-1.7011
5	0.7581	1.7321	5.6302	-1.7148
10	0.7366	1.7716	5.6797	-1.7527
15	0.6994	1.8492	5.7417	-1.8049
20	0.6449	1.9807	5.7890	-1.8568
25	0.5732	2.1840	5.7880	-1.8906
30	0.4779	2.4758	5.7117	-1.8897
35	0.3651	2.8682	5.5349	-1.8408
40	0.2349	3.3687	5.2445	-1.7350

図 3-3-1 に反跳角 10,20,30 度の場合について、Tirira 達による実験式[1]を Rutherford の値とともに示す。

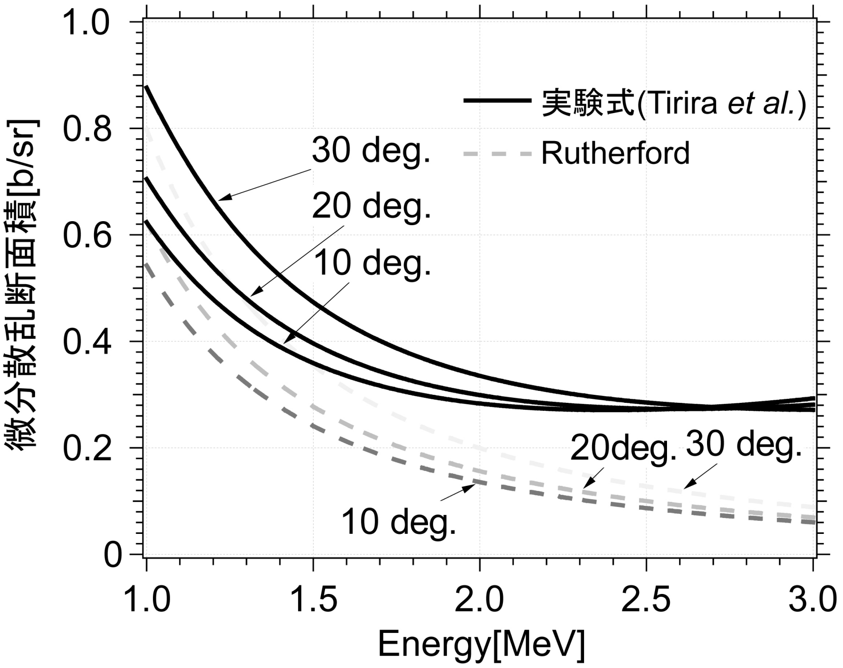


図 3-3-1 水素の微分反跳断面積の実験式と、Rutherford の値

３－４　水素に対する阻止能

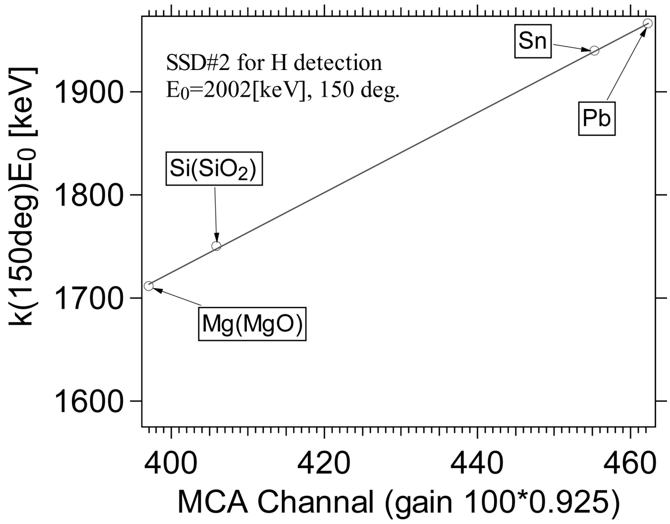
第 2 章では、試料を透過する際のプローブイオンのエネルギー減衰は He に対する電子阻止断面積と核阻止断面積を ZBL85 式などによって計算し、既知の試料密度から実際の透過距離に関する量である阻止能を求めた。水素に対する阻止断面積については、電子阻止断面積は He の場合と同様 ZBL85 式（1-3-3 節、ただし、水素とヘリウムとでは係数は異なる）を用い、10keV 以上のエネルギーに対しては核阻止断面積は電子阻止断面積の 0.1%-1%以下と小さいので無視する。

３－５　水素に対する MCA チャンネルエネルギー較正

物質中で阻止能が異なるために、固体検出器の応答もヘリウムと水素とでは異なる。したがって、水素に対しては、2-2-2 節で求めた値とは別に MCA チャ

ンネルーエネルギーの変換式を決める必要がある。2-2-2 節でヘリウムイオンについて行った試料の後方散乱測定と同様の測定を水素イオンをプローブとして行い、信号の立ち上がり位置のチャンネルと後方散乱エネルギーKE_0との関係を求めることによって較正する。（図 3-5-1）

$$E(H)=(3.878\pm0.0013)\times Ch100+(173.5\pm0.58)$$



$$E(H)=(1.816\pm0.001)*Ch200+(108.4\pm1.0)$$

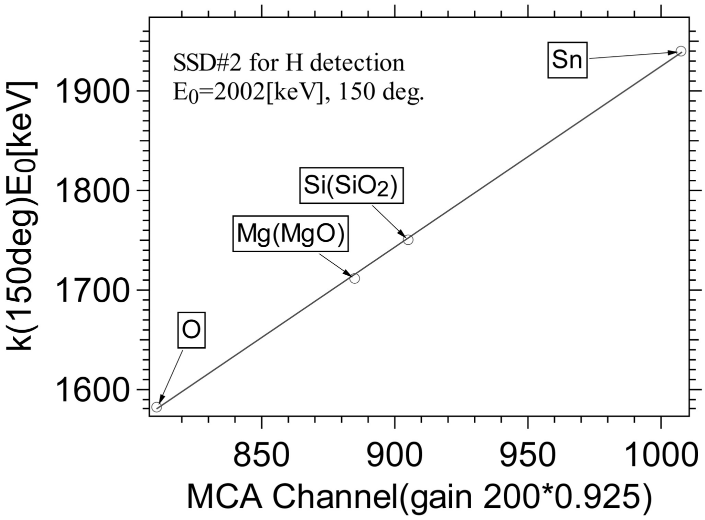


図 3-5-1 水素に対する MCA チャンネルーエネルギー変換係数

その結果(2.002±0.004)MeV の水素イオンプローブを用い、後方散乱角 150 度の位置に設置された水素検出用検出器について、MCA チャンネルとエネルギー

との関係が、

$$E(H)[keV] = (3.878 \pm 0.001) \times Ch100 + (173.5 \pm 0.58) \quad \text{式 3-5-1}$$

$$E(H)[keV] = (1.816 \pm 0.001) \times Ch200 + (108.4 \pm 1.0) \quad \text{式 3-5-2}$$

と求められた。

３－６　Al 箔による前方散乱プローブと反跳水素との分離

本研究では、前方散乱プローブと反跳水素とを分離するために Al 箔を利用することを試みる。阻止断面積から密度 2.702 [g/cm^3] = 6.031x10^{22} [atoms/cm^3]の Al 中の透過距離が 5μm、10μm、および 15μm になるエネルギーを求めると表 3-6-1 のようになる。同じ厚さの Al 膜に対して、He の透過閾値エネルギーは H の約 4 倍必要である。

表 3-6-1　Al 箔に対する水素とヘリウムとの透過閾値エネルギー（計算値）

	5μm	10μm	15μm
He の透過閾値エネルギー	1575keV	2850keV	3880keV
H の透過閾値エネルギー	470keV	780keV	1030keV

表 3-6-1 からわかるように、5μm、10μm、15μm の Al 箔を利用する場合にはそれぞれ 1.5MeV、2.8MeV、3.8MeV 以下のプローブイオンエネルギーで測定を行えば前方散乱プローブを阻止することができると期待される。本研究ではエネルギーストラグリングの影響を小さくするために 5μm の Al 箔を用い、1.5MeV のプローブイオンエネルギーで水素を検出することを試みる。図 3-6-1 に 1.5MeV 付近で入射エネルギーを変化させ、前方散乱プローブイオンと反跳水素とが 5mm 厚の Al 箔で分離可能であることを確かめるための実験結果を示す。

図 3-6-1 のスペクトルは、エネルギーの異なる $^4He^+$プローブイオンを入射角 80 度で水素を含んだ有機高分子試料(Kapton200H)に 2[μC]照射（照射スポット短径 0.7mm）し、反跳角 30 度の位置に検出器を設置することによって測定された。角度較正は試料台に設置した鏡にレーザ光を照射することによって行われた。照射に伴う試料変形などの影響を避けるため厚さ 50[μm]のカプトン膜が試料として用いられた。カプトン膜は東レーデュポン社より入手した。試料については、測定に当たって洗浄等の処理は特に行わず、10^{-5}[Pa]程度に保たれた真空槽

に 20 時間置いた後測定が行われた。Al 箔は冷間圧延によって製造された後アニール処理されたものを購入して((株)ニラコ)、検出器と試料との間に設置した。販売者による公称厚は 5μm±1.25μm である。測定はスペクトル測定用増幅器の利得の粗レンジ 200（３－５節参照）で行われたが、図では MCA の 10 チャンネル分が 1 チャンネルにまとめて表示されている。すなわちエネルギー幅は 10 倍の 18.16[keV/ch]になるように粗視化されている。

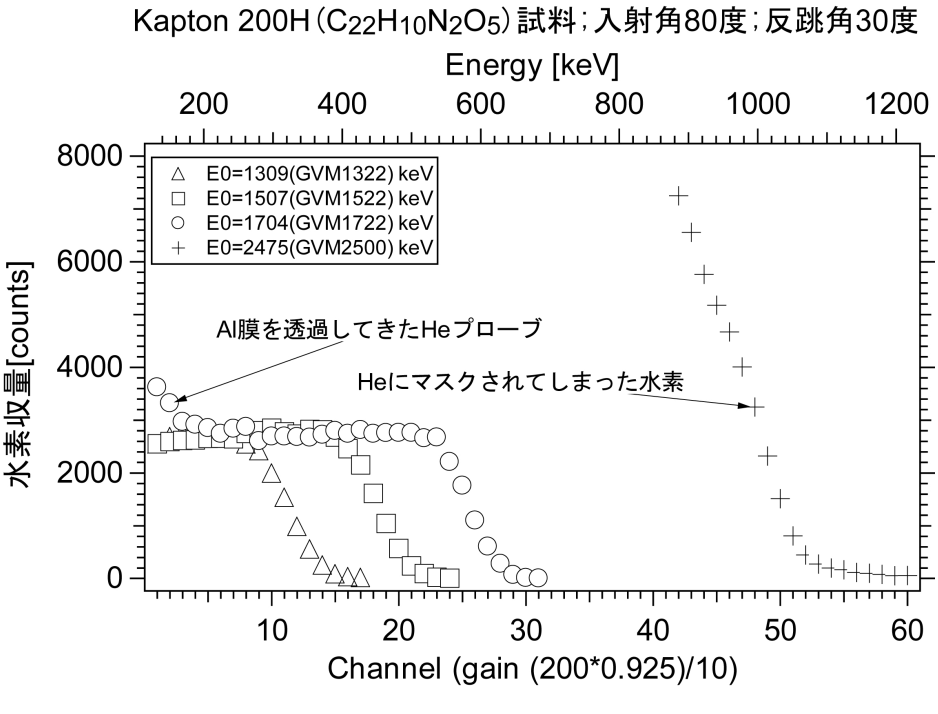


図 3-6-1 5μm 厚のアルミ箔による He と H との分離

プローブイオンのエネルギーを 1309[keV]、1507[keV]、1704[keV]、2475[keV]と増加させていくと、1704[keV]で試料中の酸素原子核などによって 30 度の位置に前方散乱された He プローブが Al 箔を透過して低エネルギー側に検出されはじめるのが見られ、2475[keV]においては、水素の信号は前方散乱プローブの信号に覆い隠されてしまう。

入射角 80 度、反跳角 30 度の条件における水素信号の立ち上がりエネルギーから Al 箔の平均厚さが 4.4[μm] (密度 2.702[g/cm^3]換算)と決定され、水素信号の立ち上がりの傾きから E_0=1.507[keV]に対するエネルギー分解能は試料表面で 84[keV](FWHM)と決定される。（表 3-6-2）ここで Al 箔に対する厚さの見積もりがエネルギーによって少しずつ系統的に異なっている理由は、MCA チャンネル

ーエネルギー変換式と阻止能計算式の系統誤差を反映したもので Al 箔に対して 3-4%の膜厚見積もり誤差となっている。また 2-2-3 節で論じたものと同様の計算を行うと、水素信号の高さからみかけの検出器立体角が 2.55[msr]と求められる。

表 3-6-2　図 3-6-1 に示したデータから計算される Al 箔の膜厚(4.43[μm])と表面エネルギー分解能

$\overline{K}$ (30deg)=0.48202;E[keV]=18.16*Ch+108.4;出射角広がり 1.9 度(RMS)				
1（測定値）	E_0[keV]	1309[keV]	1507[keV]	1704[keV]
2　($\overline{K}$ と(1)との積)	$\overline{K}E_0$ [keV]	631.0	726.4	821.4
3（測定値）（スペクトルを数値微分して正規分布当てはめにより決定）	水素信号エッジ[ch]	11.32 ±0.06	18.42 ±0.08	25.60 ±0.10
4（測定値から式 3-5-2 で計算）	水素信号エッジ[keV]	314.0 ±1	442.9 ±1.5	573.3 ±1.8
5((2)と(4)との差)	Al 箔中のエネルギー減衰[keV]	317.0 ±1	283.5 ±1.5	248.1 ±1.8
6 ((2)(5)および ZBL85 などから計算)	**Al 箔の膜厚**[μm] 平均値 4.43[μm]	**4.49**	**4.47**	**4.29**
7((6)と式 1-3-5-1 から計算)	Al 箔中の Bohr ストラグリング $(RMS)^2[keV^2]$	92	91	87
8（図 1-3-5 のデータの 3 次スプライン補間）	Al に対する Chu 補正係数	0.77	0.80	0.84
9(7 と 8 との積)	Chu-Bohr ストラグリング $(RMS)^2[keV^2]$	**71**	**73**	**73**
10（測定値）	水素信号立ち上がり幅（FWHM）[ch]	4.9 ±0.2	4.6 ±0.2	4.4 ±0.3
11（測定値 10 から式 3-5-2 で計算）	水素信号立ち上がり幅（FWHM）[keV]	**89 ±4**	**84 ±4**	**80 ±5**
12（11 を変換）	水素信号立ち上がり幅（RMS）[keV]	38	36	34
13 ビーム広がり 1[keV](RMS); 検出器分解能 12[keV](FWHM)=5.1[keV](RMS) として算出	その他の誤差（主に幾何学誤差と Al 厚の不均一誤差との和）（RMS）[keV]	37	35	32

表面でのエネルギー分解能 84[keV](FWHM)（E_0=1507[keV]の場合）は後方散乱法の場合の分解能（13[keV](FWHM)程度）に比べて数倍以上粗い。この理由は、

(1) 反跳水素が Al 箔を透過する際の電子エネルギー損失ストラグリング

(2) Al 箔の厚さの不均一

(3) 入射角が大きいことによる照射スポットの拡大による角度誤差の増大

の３つによる。試料表面に対する総合エネルギー分解能の RMS 値をΩ_{Total}、ビームエネルギーの揺らぎをΩ_{Beam}、検出器エネルギー分解能の RMS 値を$\Omega_{Detector}$、Al 箔中のエネルギーストラグリングを$\Omega_{FoilStraggling}$、Al 箔厚さの不均一によるエネルギー広がりを$\Omega_{FoilThickness}$、ビーム照射スポットサイズと検出器の大きさに起因する幾何学的なエネルギー広がりを$\Omega_{Geometry}$と書き、独立な確率変数の揺らぎの加法性が成り立つとすると、その他の要素、たとえば試料原子核の熱運動によるドップラー効果は 10eV のオーダーであるから無視できるので、

$$(\Omega_{Total})^2 = (\Omega_{Beam})^2 + (\Omega_{Detector})^2 + (\Omega_{FoilStraggling})^2 + (\Omega_{FoilThickness})^2 + (\Omega_{Geometry})^2 \qquad \text{式 3-6-1}$$

と書ける。E_0=1507[keV]の場合、Ω_{Total}=36[keV]であったから、Ω_{Beam}=1[keV]、$\Omega_{Detector}$=5.1[keV]，$\Omega_{FoilStraggling}=\sqrt{73}$ [keV]を代入すると、

$$\left((\Omega_{FoilThickness})^2 + (\Omega_{Geometry})^2\right) = (36)^2 - \left((1)^2 + (5.1)^2 + (\sqrt{73})^2\right) = 35^2[keV^2]$$

となり、エネルギー分解能に対してアルミの膜厚不均一性と幾何学誤差の寄与が大きいということが予想できる。

水素測定の深さ分解能は、2-3-1 節の議論に沿って計算すればよい。ただし、K の代わりに$\overline{K}$、阻止能の平均値S_{In}はプローブイオンであるヘリウムに対して評価し、S_{Out}は反跳粒子である水素について評価しなければならない。MCA1ch に相当する Kapton 試料の厚さτ_0を計算しておこう。（式 2-2-3-(b)-6）より、τ_0は、

$$\tau_0 = \frac{W}{\left(\frac{\overline{K}\cdot S_{In}(He)}{\cos(\alpha)} + \frac{S_{Out}(H)}{\cos(\beta)}\right)} = \frac{18.16\times 10^3}{\left(\frac{0.4820\cdot 236.2}{0.1736} + \frac{40.70}{0.3420}\right)} = 23.44[nm]$$

（式 3-6-2）

と求められる。ここで入射角αは 80 度、出射角βは 70 度である。阻止能の評

価を試料表面の値で行い（表面近似）、$S_{In}=S(He,E_0)$, $S_{Out}=S(H,\overline{K}E_0)$とし、密度 $N(C_{22}H_{10}N_2O_5)$=1.42[g/cm^3]=8.72x10^{22}[atoms/cm^3]の Kapton 層の阻止能を、Bragg 則（1-3-2 節）を利用して $S(He,E_0)$=236.2[eV/nm]（E_0=1507keV）、$S(H,\overline{K}E_0)$=40.70[eV/nm]とした。エネルギー分解能 84[keV](FWHM)はチャンネル幅でいうと、4.6[ch]、RMS 値である 36[keV]はチャンネル幅でいうと 2.0[ch]である。したがって、表面における深さ分解能Δtは、

$$\Delta t = 4.6 \times \tau_0 = 110[nm] \qquad \text{式 3-6-3}$$

となる。図 3-6-2 に Kapton 試料の表面から 110[nm]の部分に由来する水素の寄与と、110[nm]-220[nm]の部分に由来する水素の寄与の計算値を示す。

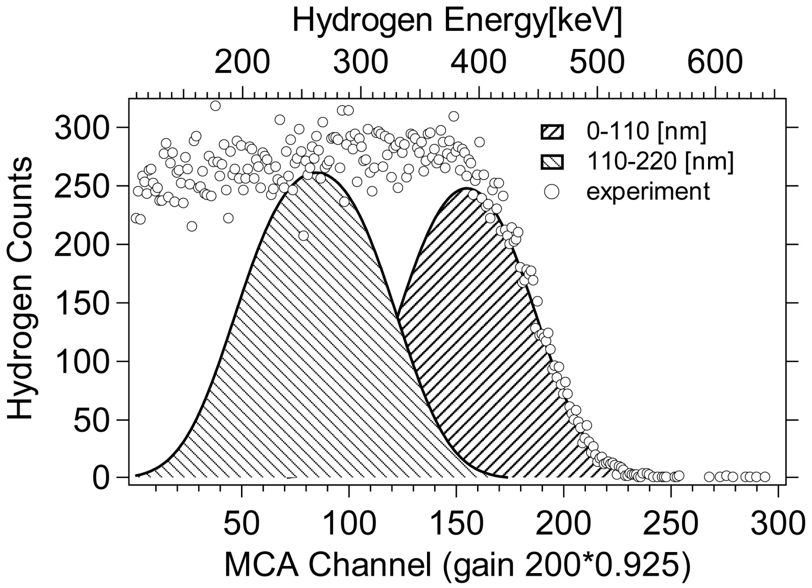


図 3-6-2　Kapton 試料の 0-110[nm]および、110-220[nm]の部分からの水素寄与（計算値）と実験スペクトル。E_0=1507[keV]、入射角 80 度、反跳角 30 度

３－７　幾何学的エネルギー広がりの概算

幾何学的エネルギー広がりの見積もりの式が Szilágyi ら[10]によって与えられている。出射角βの統計的な分散$(\Delta\beta)^2$は、次の式で見積もられる。

$$(\Delta\beta)^2 = \left(\frac{g_d w}{L_{out}}\right)^2 + \left(\frac{g_b d \cos\beta}{L_{out}\cos\alpha}\right)^2 \qquad \text{式 3-7-1}$$

ここで、g_d および g_b は検出器の形状および入射ビームの形状によって決まる幾何学因子であり、ビーム強度が一様分布する円柱状ビームについては、g_d = g_b =0.59 となる。L_{out} は試料と検出器との距離、w は検出器の有効開口径、および d は照射スポットの大きさ（垂直入射でのスポット径＝短軸径）であり、それぞれ L_{out} =158[mm]、w=9[mm]、d=0.7[mm]である。これらの値を代入すると、

$$(\Delta\beta)^2 = \left(\frac{0.59\times 9}{158}\right)^2 + \left(\frac{0.59\times 0.7\cos(70\deg)}{158\cos(80\deg)}\right)^2 = 0.0012$$

となり、$\Delta\beta = \dfrac{\sqrt{0.0012}\times 180}{\pi} = 1.9[\deg]$ と見積もられる。図 3-7-1 にΔβの入射角αおよび反跳角φ依存性を示す。入射角が大きくなると照射スポットサイズは大きくなる（図 3-8-1 参照）が、出射角βが大きいと検出器からみた照射スポットサイズは大きくならない。入射角が 80 度以下では検出器の立体角で決まる 1.9 度付近の値でありほとんど変化しない。即ち幾何学的エネルギー広がりを小さくするには検出器の立体角を制限することが効果的であるといえる。

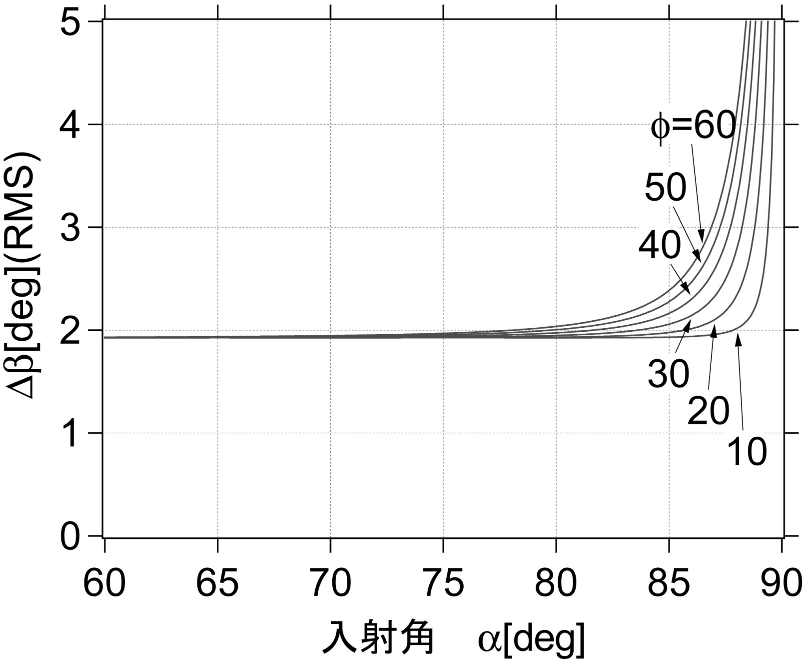


図 3-7-1　入射角α、反跳角φに対する出射角の統計的広がりΔβ

本研究で用いた測定系では、反跳角φとα、βとの間に、

$$\phi[\deg] = 180[\deg] - (\alpha + \beta)$$

の関係があるから、βが±Δβの分布を持つことによって、反跳角φの RMS 揺

らぎも±Δβになる。コリメータ径 0.5[mm]、照射スポット径 0.7[mm]、および、コリメーター試料台距離 300[mm]から、ビーム発散角は、$\arctan\left(\frac{0.35-0.25}{300}\right) \le 0.02$[deg.]と見積もられるが、βの広がりに比べて小さいから無視してよい。

ある程度の大きさを持つ検出器は反跳角にある程度の広がりを許容する。このビーム角度の広がりは $\overline{K}$ を通じでエネルギーの広がりとなる。$\overline{K}(30) = 0.4820$；$\overline{K}(28.1) = 0.5001$；$\overline{K}(31.9) = 0.4632$ であるから、E_0=1.507[keV]のプローブイオンビームに対して、試料表面からの反跳水素のエネルギーは、(726.4±28)[keV]程度の広がりを持っている。角度広がりは小さいので、アルミ箔を透過する際に失うエネルギーに角度の差がないものと近似すると、検出される粒子のエネルギーの RMS 揺らぎに 28[keV]の寄与として現れると考えられる。

前節で「その他」の誤差を 35[keV]（RMS）としたので、箔の膜厚不均一性による揺らぎの寄与は 21[keV](RMS)と計算される。442.9[keV]の水素に対する Al 箔の阻止能は 72[keV/μm]と計算されるので、厚さ換算すると 290[nm]ということになる。すなわち、イオンビーム照射・透過実験によって見積もられるアルミ箔の厚さの不均一性は±0.3[μm]となる。

３－８ 検出器の立体角

水素検出に用いられた検出器の見かけの開口径は 10[mm]、試料台中心と検出器間の距離は 158[mm]であるから、幾何学的な立体角の値は、3.2[msr]である（表 2-2-3-1）。従って十分小さな照射スポットを見込む検出器の実際の立体角はこの値の 80%程度（実径に対する有効径の比率の通常の値 90%の２乗）の 2.6[msr]程度であると思われ、実際に２－６節では 2.55[msr]が得られている。ところが、反射型配置の水素検出では、試料法線と入射ビームのなす入射角が大きく、照射スポットの形状は空間的に大きく広がった楕円（図 3-8-1）となるために測定条件によって見かけの立体角が変化する。また試料台ゴニオメータの回転中心と、検出器の回転中心が一致していない場合には、検出器の回転によって検出面が照射スポット中心に正対しないために検出器の立体角が変化する。本研究では標準試料について水素測定を行い、入射角、反跳角の組に対して見かけの

立体角Ω*を定めて使用する。

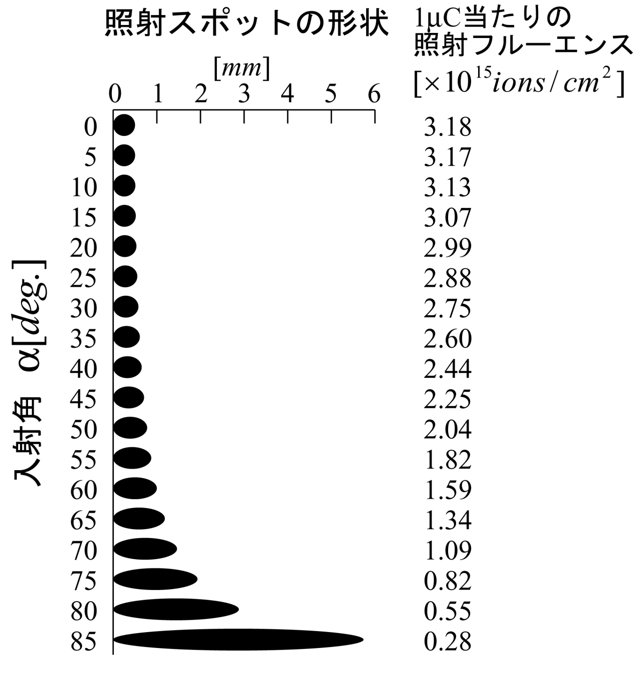


図 3-8-1
照射スポット形状の入射角依存性。

図では 0.5[mm]径（実際には 0.7[mm]なので注意が必要である）の照射スポットについて形状の変化と 1 価イオン 1[μC]当たりの照射フルーエンスの変化とを示した。

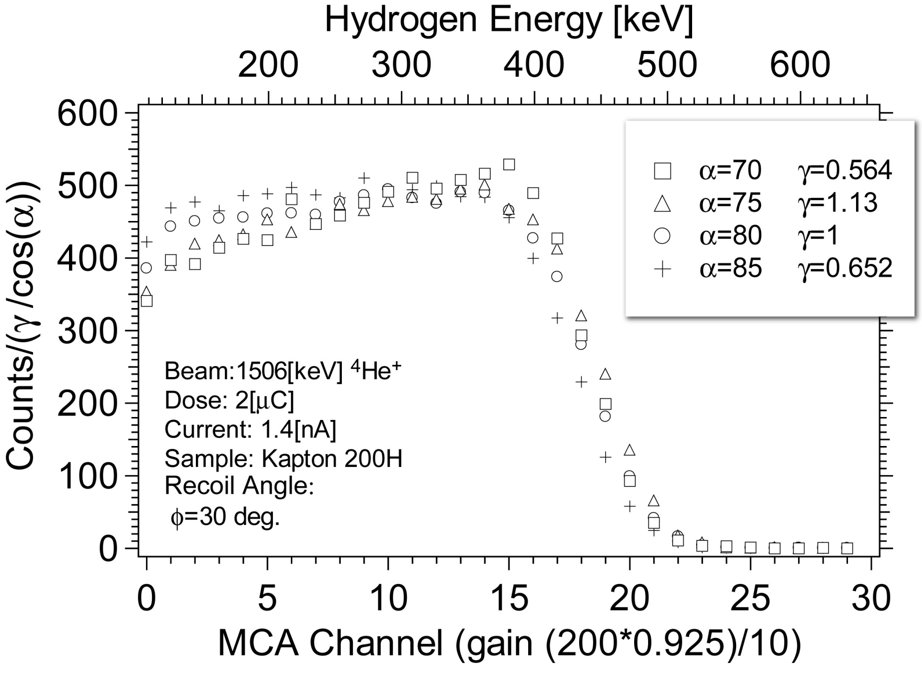


図 3-8-2　水素スペクトルの入射角依存性

図 3-8-2 に水素スペクトルの入射角依存性を示す。スペクトルは、図 3-6-1 と同じ Kapton 試料に対して、検出器を反跳角 ϕ =30 度の位置に固定し、試料法線と入射ビームのなす入射角 α を 65 度から 85 度の範囲で変化させて得られたものである。照射イオンは $^4He^+$であり、照射量は 2[μC]であった。照射スポットの形状は短軸 0.7mm、長軸 $\frac{0.7}{\cos(\alpha)}$ mm の楕円であり、照射フルーエンスは入射角によって異なる。縦軸はチャンネル当たりの収量を $\frac{\gamma}{\cos(\alpha)}$ で規格化した水素収量である。横軸は図 3-6-1 と同様であり、MCA チャンネルについては 10 チャンネル分をまとめて粗視化してある。

ここで立体角補正係数 γ は、水素の積分カウントが α =80 度の場合を基準として同一になるように実験的に決めた係数である。α が 65 度の場合には γ =0 であり水素が検出されないので図 3-8-2 には表示されていない。この理由は、α が 65 度のとき、出射角 β =180-(30+65)=85 度であって 90 度に近いために検出器が試料台の支持機構の陰に隠れてしまうからである。入射角 70 度の場合も同様である。つまり、本研究で用いた測定系特有の事情で、$90-\beta[\mathrm{deg}]\geq 15$ でないと立体角の制限を受ける。表 3-8-1 に反跳角 30 度の場合の立体角補正係数 γ と見かけの立体角 Ω^*の入射角依存性をまとめた。

表 3-8-1　反跳角 30 度の場合の立体角補正係数 γ と見かけの立体角 Ω^*の入射角依存性

入射角 [度]	出射角 [度]	$\Delta\beta$ [度]	γ	Ω^*[msr]
65	*85*	1.9	0	0
70	*80*	1.9	0.564	1.44
75	*75*	1.9	1.13	2.88
80	*70*	1.9	1.00	2.55
85	*65*	2.1	0.652	1.66

図 3-8-3 に入射角 80 度の場合の反跳角依存性を示す。実験条件は、図 3-8-2 と同様であり、入射角を 80 度に固定して、反跳角 ϕ を変化させたものである。ϕ を 20 度から 45 度まで 5 度間隔で増加させていくと、$\overline{K}$ ファクタの変化とともに、水素信号の立ち上がり位置が低エネルギー側にシフトしていくのが見られ、ϕ=45° では大部分の水素が Al 箔を透過できない。また、ϕ の増加とともに反跳断面積の変化により、スペクトル高さ、すなわち水素に対する感度が増加していくのが見られる。ϕ ＝20° と ϕ=30° ではチャンネル当たりの水素収量が 2 倍以上異なる。1.5MeV のプローブイオンに対して、微分反跳断面積はそれほど大きく違わないから、ϕ=20° では立体角が小さくなっている。その理由は、入射角 80 度、反跳角 20 度のとき出射角 β は 80 度であり、試料平面との間が 10 度しかない。そのために、試料台支持機構の陰になり立体角が制限されているからである。このとき、Ω*＝1.4[msr]であり、立体角が制限される結果、式 3-7-1 における w が小さくなるために表面の分解能も 84[keV から 71[keV]とよくなっている。

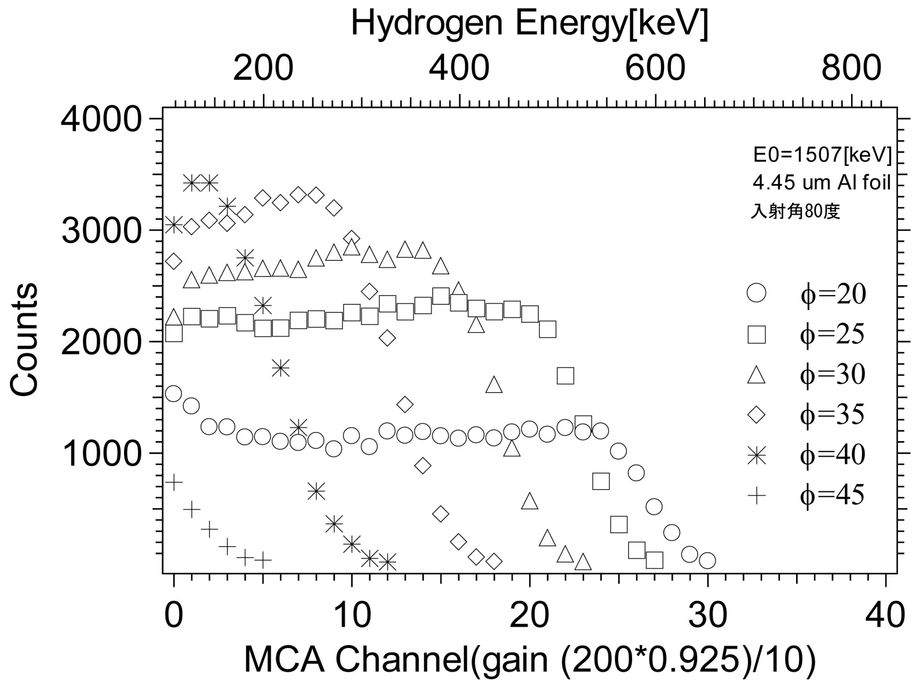


図 3-8-3　入射角 80 度の場合の反跳角（ϕ ＝20～45 度）依存性

表 3-8-2　反跳角 ϕ を変化させた場合の立体角補正係数 γ と見かけの立体角 Ω^*

入射角 [度]	出射角 [度]	ϕ [度]	γ	Ω^*[msr]	ΔE（FWHM）[keV]
80	*80*	20	0.56	1.44	71
80	*75*	25	1.0	2.55	84
80	*70*	30	1.0	2.55	84
80	*65*	35	1.13	2.88	84
80	*60*	40	1.29	3.3	100

反跳角 40 度ではΩが 3.3[msr]と幾何学的な立体角よりも大きくなり、分解能が 100keV 程度に悪化している。これは反跳角を大きくしていったことにより、検出器から見た照射スポットサイズが広がり、Δ β が大きくなる(図 3-7-1)ことの効果（図 3-8-4）であると解釈できる。

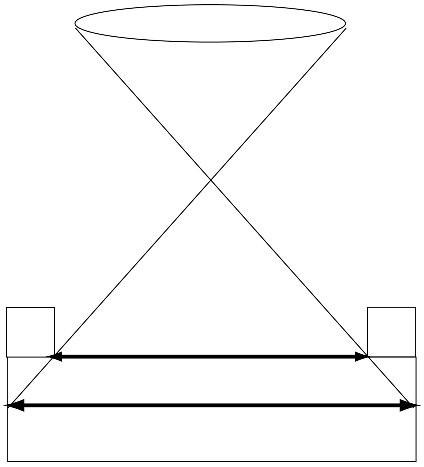


図 3-8-4　照射スポットサイズ増加による見かけの立体角 Ω^*の増加と分解能の悪化

３－９　第３章のまとめ

本章では ^{4}He イオンプローブによる弾性反跳散乱を利用した水素測定系が構築された。被測定試料からの水素と前方散乱プローブとを分離するために金属箔に対する透過性の違いが利用された。分離膜の膜厚やプローブ照射条件の検

討が行われ、水素プローブ後方散乱法によって、検出器のエネルギー応答を較正し、文献による非ラザフォード反跳断面積の補正式を利用して定量的な反跳水素計測系を構築し、水素の深さ分布を定量することに成功した。

E_0=1507[keV]の $^4He^+$プローブ、直径 0.5[mm]のコリメータ（試料上で 0.7[mm]の照射スポット短径）を用いて入射角 80 度で Kapton 試料に照射し、反跳水素を反跳角 30 度の位置に置かれた 2.55[msr]の検出器で検出した場合、本研究で構築した測定系の実証表面エネルギー分解能は 84[keV](FWHM)（3-6 節）であり、深さ分解能は Kapton 換算で 110[nm]（式 3-6-3）である。1 価イオンの照射ドーズ量 2[μC](入射角 30 度、照射スポット短径 0.7mm、長径 4mm)で、MCA のエネルギー幅が 18.16[keV]のとき、Kapton 試料から 1ch あたり 2500 カウント程度の水素収量があり(図 3-8-3)、統計的揺らぎの大きさで測定精度を評価すると MCA１チャンネル当たり２％に相当する。110[nm]にわたる領域からの積分カウントは 10000 カウントを超え、統計的揺らぎの大きさは 1%未満となる。分解能を制限する要素のうち大きなものは、Al 箔におけるエネルギーストラグリング（表 3-6-2）と検出器立体角で決まる幾何学的エネルギー広がり（3-7 節）である。検出器立体角を制限することによって測定感度を犠牲にして分解能を改善することができる。

第 3 章の参考文献

[1]J. Tirira, Y. Serruys and P. Trocellier, "*Forward recoil spectrometry : applications to hydrogen determination in solids*" , Plenum Press, New York, (1986).

[2] J. L'Ecuyer, C. Brassard, C. Cardinal, J. Chabbal, L. Deschênes, J. P. Labrie ,B. Terreault, J. G. Martel, and R. St.-Jacques, "*An accurate and sensitive method for the determination of the depth distribution of light elements in heavy materials*", J. Appl. Phys. Vol. 47, pp 381-382(1976).

[3] B. L. Doyle and P. S. Peercy, "*Technique for profiling ^1H with 2.5-MeV Van de Graaff accelerators*", Appl. Phys. Lett. Vol. 34, pp. 811-813(1979).

[4] V. Quillet, F. Abel and M. Schott **, "***Absolute cross section measurements for H and D elastic recoil using 1 to 2.5 MeV ^4He ions, and for the $^{12}C(d,p)^{13}C$ and $^{16}O(d,p_1)^{17}O$ nuclear reactions*", Nucl. Instr. and Meth. B, Vol. 83, pp. 47-61(1993).

[5] J. E. E. Baglin, A. J. Kellock, M. A. Crockett and A. H. Shih **,** *"Absolute cross section for hydrogen forward scattering"***,** Nucl. Instr. and Meth. B, Vol. 64, pp. 469-474(1992).

[6] S. K. Kim and H. D. Choi **,***"Analysis of proton elastic recoil cross section by using R-matrix theory"***,** Nucl. Instr. and Meth. B, Vol. 174 , pp. 33-40(2001).

[7] C.-S. Kim, S.-K. Kim and H. D. Choi *"Proton elastic recoil cross sections for 0.6–5.0 MeV ^4He*

ions", Nucl. Instr. and Meth. B, Vol. 155, pp. 229-237(1999).

[8]J. C. Keay and D. C. Ingram, "*Absolute cross section for forward recoiling hydrogen with 1.0–12.5 MeV ^{4}He"*, Nucl. Instr. and Meth. B, Vol. 211, pp. 305-311(2003).

[9]I. B. Radović and O. Benka,"*Determination of H recoil cross-sections for He ions incident at 2.5–4.5 MeV and recoil angles from 30° to 60°",* Nucl. Instr. and Meth. B, Vol. 174, pp. 25-32(2001).

[10] E. Szilágyi, F. Pászti and G. Amsel, "*Theoretical approximations for depth resolution calculations in IBA methods"*, Nucl. Instr. and Meth. B,Vol. 100, pp. 103-121(1995).

第２部　本研究で構築された分析系の材料科学への応用

第４章　酸化物強誘電体中の酸素および水素分析への応用

本研究で構築された酸素および水素分析システムの応用として、酸化物強誘電体材料中の酸素および水素定量を試みる。酸化物セラミクス結晶材料には高温超伝導膜をはじめ、ピエゾアクチュエータなど幅広い応用製品や関連分野をもつ材料が多数存在し、ある材料について製法や評価法にブレークスルーが起こると、幅広い分野にその影響が波及する[1]。その中でもチタン酸ジルコン酸鉛(PZT: Lead Zirconate Titanate)やタンタル酸ストロンチウムビスマス(SBT:Strontium Bismuth Tantalate)は近年不揮発性記憶デバイス用材料として特に注目を集めている[2-4]。これら酸化物多結晶膜の強誘電体としての性質は、結晶格子中のイオンの空間的な変位によって生じる電気双極子モーメントの集団である分極ドメインの振る舞いに基づく。従って、強誘電体としての特性は結晶中のイオンの変位に影響を与える格子欠陥や格子歪、サイト置換、分極ドメイン壁の移動などによって影響を受けるから、望ましい性質の薄膜を得るために、酸素量の欠損や、水素による酸化物の還元、不純物量などについての情報が有用である。

本研究で構築された分析系の応用対象として酸化物強誘電体材料が選ばれた理由は、

- 非導電材料であり、電荷蓄積の影響を受けにくいという分析法の特性が活かせること
- 強誘電特性が酸素欠損に敏感であること
- 水素還元問題があること
- 特性に不純物（同位体）置換効果があること

であるが、そのほかに、

- 不揮発性強誘電体メモリの高性能化に対する社会的な要請

という理由もある。本章では、高速、低消費電力である強誘電体不揮発性メモリの特性と応用について概観した後、本研究の主題である強誘電体中の酸素および水素定量について述べられる。

４－１　強誘電体不揮発性メモリ

酸化物強誘電体材料の応用について、特に社会的影響が大きく、近年注目される分野の一つが強誘電体不揮発性メモリである。本節では、本章の主題である材料分析について論じる前に、強誘電体不揮発性メモリデバイスとその応用について概観しておきたい。

4-1-1　強誘電体不揮発性メモリの特徴
- 高速、頑健、低消費電力、長寿命な固体不揮発メモリデバイス

近年実用化されつつある強誘電体不揮発性メモリ(FeRAM: Ferroelectric Random Access Memory)とは、結晶中のイオンの変位による電気双極子モーメントの変化（実際には分極ドメインの誘電分極）を情報記録に利用しようとするものである。メモリセルの構成方式としては、強誘電体でキャパシタを構成し、その反転電流の違いによって読み出しを行う反転電流検出方式、強誘電体材料でゲート電極を構成するトランジスタ方式などがある。デバイスの構造や回路構成の詳細については文献[2-4]に譲る。強誘電体を利用した不揮発性メモリデバイスには次のような３つの特徴がある。

最初の特徴としては、強磁性および反強磁性を応用した現在の磁気ディスクと異なり、強誘電体を応用したメモリデバイスでは、アレイ状に並べたメモリ要素を電気的に結線することにより任意の単一メモリ要素を指定して書き込みおよび読み出しを行うことが可能であることが挙げられる。この特徴のために、磁気ヘッドや光学系、また媒体そのものを機械的に動かす必要がなくなり、高速で機械的振動に強いデバイスが実現できる。

２番目の特徴として、強磁性体デバイスが不揮発性の記憶デバイスであるのと同様、多数の単位結晶格子の集合体で構成される十分大きな強誘電体分極ドメインの分極方向は通常使用温度で自然に反転することがなく、記憶保持に電力を消費することがないことが挙げられる。従って、DRAM(Dynamic RAM)やSRAM(Static RAM)のような揮発性半導体メモリに比べて省電力である。また現在商業生産されている強誘電体メモリセルにおいて分極反転に必要な電圧は1.1V-5V 程度であり、フローティングゲートを用いる EEPROM 等に比べて低電

圧動作が可能である。それに加えて EEPROM より高速に書き込みが出来ることから低消費電力でもある。高速かつ省電力なメモリ素子は情報処理システムの可搬性を高め、新たな応用分野を開くものである。

３つめの特徴として、フローティングゲートにトンネル効果によって電子を注入する EEPROM、Flash メモリと比較した場合、書き換え可能回数が大幅に増加していることが挙げられる。

一方、FeRAM にはその長所とともに、次のような短所がある。

第１の短所は、配線によってメモリセルに対して高速ランダムアクセスが可能になる反面、複雑な多層配線形成工程は、磁気ディスクに比べて記憶容量あたりの製造コストを上昇させるという点である。

第２の短所は、Pb、Bi などの重金属や、Pt などの高価な貴金属が用いられる点である。Pb には中枢神経毒性があり、欧州では規制が進んでいる。（現在のところ、欧州 WEEE/RoHS 規制[5,6]では電子セラミクス材料用鉛は規制対象外である。また、Bi は無鉛ハンダの成分として使われていて当面大きな規制の動きはないが、重金属規制は今後各国で強まるものと思われる。）30-50 年程度の中長期的な視野からは資源埋蔵量の問題もある。

このように、いささか高価ではあるものの、高速、頑健、低電圧動作、低消費電力、長寿命という優れた特徴を持つ強誘電体メモリを実現するための実験的探索は 1950 年代半ばに始まったが、なかなか実用的な性能をもつようなデバイスを実現することができなかった。その主な理由としては、薄膜作成・評価技術が発達する以前は分極反転に必要な電界強度を得るために高い動作電圧を必要としたことや、「分極疲労」問題、即ち、分極反転を繰り返していくと誘電分極量が小さくなっていくという問題、および「干渉問題」、すなわちあるメモリセルの分極を反転しようとすると近隣のメモリセルも反転してしまうという回路構成上の問題を克服できなかったことが原因である。1980 年代に入ると、チタン酸ジルコン酸鉛(PZT) 系材料を用いた強誘電体メモリの研究開発が進むが、その社会的背景には機械的振動や電磁パルスおよび放射線に強い高性能記憶素子に対する米国の軍事的要求があったといわれている。1984 年には米国コロラド州に RAMTRON 社が設立され、1993 年にはチタン酸ジルコン酸鉛(PZT) 系材料を応用した 4 キロビットメモリデバイスの商業的な生産を始めている。

また 1992 年には米国 Symetrix 社の C.A.P. Araujo らとオリンパス光学の三原らによる共同研究の成果として分極疲労特性にすぐれたタンタル酸ストロンチウムビスマス系（SBT）材料が発表[7]され、FeRAM に応用した場合の書き換え耐性の向上が可能になったことから、強誘電体メモリへの関心が一層集まることになった。その後集積度向上や商業生産へ向けたプロセス改善努力が続けられた結果、現在すでにフラッシュメモリや EEPROM に比べて低電圧駆動（昇圧回路なしで 1.1V）が可能で、高速（100nsec 以下の書き込み時間）、長寿命（10^{12} 回以上の反転）という優れた特性を持つメモリデバイスについての発表が半導体製造各社より出されるようになってきた。

このように、不揮発性磁気抵抗メモリ（MRAM: Magnetoresistive Random Access Memory）、カルコゲン化合物の加熱相変化に伴う電気抵抗の変化を利用する OUM メモリ(OUM: Ovonics Unified Memory)と共に、次世代の不揮発性メモリデバイスとして期待されている[8]FeRAM は、一足早く実用化段階を迎えつつある。

表 4-1-1-1 に現在商業生産されている各種メモリデバイスの特性比較を示す。FeRAM の応用が広がるための鍵は、製造コストの低減、特性を活かした応用製品やサービスの開発、高密度化、および製造・廃棄の際の環境に対する影響の低減であると思われる。

表 4-1-1-1 現在商業生産されている各種メモリの特性比較

（文献[9]を基に構成）

	FeRAM	EEPROM	Flash Memory	EPROM	MASK ROM	DRAM	SRAM
データ保持	不揮発	不揮発	不揮発	不揮発	不揮発	揮発	揮発
データ保持期間	10 年	10 年	10 年	10 年	無限大	―	1 年（電池保持）
セル構成	2T/2C 1T/1C	2T	1T	1T	1T	1T/1C	6T, 4T＋2R
読み出し時間	30-180ns	200ns	＜120ns	＜150ns	～120ns	50-70ns	70～85ns 注 4
書き込み電圧	1.1V-5V	14V	9-20V	12V	不要	3.3V	3.3V
データの書き換え：書き換え方法	重ね書き	消去あるいは書き込み	書き込みと消去の組み合わせ	紫外線消去 注 3＋書き込み	―	重ね書き	重ね書き
データの書き換え：書き換えサイクル	30-180ns	10ms (バイト単位)	1-1000ms (セクタ単位) 注 2	0.5ms (バイト単位)	―	50-70ns	70～85ns
データの消去動作	不要	必要 (バイト消去)	必要 (セクタ消去)	必要 (紫外線消去 注 3)	―	不要	不要
書き換え回数	PZT : 10^8～10^{12} 注 1 SBT : ＞10^{12} 注 1	10^5	10^5	100	―	無限大	無限大
データ保持電流	不要	不要	不要	不要	不要	必要	必要
待機時電流	1-20μA	1-20μA	1-5μA	100μA	30μA	500-1000μA	1-7μA
読出動作時電流（最大）	15-30mA	5-50mA	12-50mA	40mA	40mA	25-80mA	10-40mA
書込動作時電流（最大）	5-30mA	8-50mA	35-50mA	40mA	―	25-80mA	10-40mA

2T/2C： 2 トランジスタ/2 キャパシタ
1T/1C： 1 トランジスタ/1 キャパシタ
1T： 1 トランジスタ
2T： 2 トランジスタ
6T： 6 トランジスタ
4T＋2R： 4 トランジスタ＋2 負荷素子

注 1）FeRAM-書き換え回数： 読み出しの場合は、破壊読み出しになるため、読み出しと再書き込みの合計回数。
注 2）Flash Memory-書き換えサイクル： チップ内部でのプリプログラミング時間を除く。
注 3）EPROM-紫外線消去： 2537Åの紫外線、照射量－10～15Ws/cm^2、15～20 分
注 4）SRAM 読み出し時間： バッテリバックアップタイプ

4-1-2 強誘電体不揮発性メモリの高性能化がもたらす社会的影響

情報処理システム単位としての可搬性の向上とユビキタスコンピューティング社会の実現

強誘電体メモリデバイスは、「状態の変更が高速で、データ保持に電力を必要としない電気的な状態記録・スイッチング素子」と捉えることができる。その主な用途を分類すると表 4-1-2-1 のようになる。

表 4-1-2-1 FeRAM の応用分野のおおまかな分類

	分類	
1	汎用不揮発性メモリ	
2	EEPROM/SRAM/NOR-Flash 代替	接触型 IC カード、車載用機器 FPGA、 組み込み機器の設定・データ保持用ラッチ回路またはメモリ
3	外部記憶媒体	デジタル写真、音楽データ記録用媒体
4	小電力移動体通信機器用メモリ	非接触型 IC カード、 物流管理用 RF-ID タグ、 PDA、携帯電話、ゲーム機など

EEPROM や電池バックアップの SRAM のうち速度を要求しないものについては FeRAM で置き換えると、回路の高速化、低消費電力化が出来て電池が不要になるなどの利点があるのでこの分野での FeRAM の利用は進んでいくと考えられる。

外部記憶媒体としては、FeRAM は高速で書き換え耐性に優れるという利点はあるが、NAND 型 FLASH メモリに比べて容量密度が低いので特に高速を要求する用途があれば適材適所で置き換わって行くと思われる。

強誘電体不揮発性メモリを「汎用不揮発性メモリ」として情報処理システム構築に用いた場合の利点として次のようなものがあげられる。

(a) 計算機システムに搭載した場合、磁気ディスクから主記憶にプログラムをロードする時間、及び電源断に先立って揮発性メモリ上での演算結果を磁気ディスクに書き出すための時間が短縮され、快適に使用できるようになる。

(b) 電源供給事故などによる貴重なデータの紛失やシステム不安定が減る。
(c) 磁気ディスク装置で行われているように記憶媒体を高速回転させる必要がないので機械的な衝撃に強い。
(d) 低消費電力であるから、電池駆動の場合に、電池による駆動時間を伸ばすことができる。または、より容量の少ない小型軽量の電池が使用できる。電池駆動でない場合には電源が小型化でき、電源システムからの発熱を抑えられる。
(e) 磁気ディスクの低速さを補うためのキャッシュメモリのような付帯回路や並列ディスク制御ソフトウェアが不要になる。またシステムの発熱量が減少することで冷却ファンなどを簡素化することができ、さらに省電力コンパクト化、静音化が可能になる。冷却のための特別な配慮を必要としない場合、自由なレイアウトで高密度な実装が行えるようになる。

このように、高速・頑健・低電圧駆動・低消費電力という優れた特性を持つ不揮発性メモリの採用によって、入出力速度などのシステム性能が改善されるだけでなく、振動の激しい環境などこれまで電子情報処理技術が利用できなかったような過酷な環境における情報処理システムの利用が可能になるという利点がある。

このような優れた特性にも関わらず、強誘電体不揮発メモリが中規模〜大規模計算機システムにおいて短期間に磁気ディスクに取って代わるということは考えにくい。それは経済上の理由による。すなわち、実用化段階を迎えて間もない強誘電体不揮発性メモリは、現行の計算機システムの不揮発性記憶として主流である磁気ディスクに比べると記憶容量あたりの初期導入費用が桁違いに高価なためである。(現在の大容量磁気ディスクの容量あたりの初期導入費用は固体メモリである DRAM の 1/100 から 1/1000 程度であり、すでに紙やマイクロフィルムよりも安価[11]になっている。) もちろん、FeRAM 汎用メモリの初期導入費用は、応用分野の広がりと市場の拡大、技術の成熟、国際的な競争および量産効果によって徐々に下がっていくに違いないが、DRAM と競争できるようにはまだまだ時間がかかるように思われる。というのも製造各社は DRAM における厳しい国際的な価格競争を経験しているので、汎用不揮発メモリ生産ラインに大規模な投資を行い、競争的に最先端技術の製品を市場に投入していくという戦略をとることが考えにくいからである。

技術や知的財産権の観点から先行している製造会社は、単機能の汎用メモリよりも、プロセッサや暗号化ブロック、無線通信回路を含んだ高機能なロジック混載システム LSI あるいは SiP(system in a package)モジュールを製造して IC カード応用製品のような高付加価値製品・サービスの分野における市場覇権の獲得に注力するほうが経済活動上の利点が大きいと考えられる。

以上のように、経済的理由のためにギガ - テラバイト程度の大容量用途では DRAM や磁気ディスクの利用が続くと推測されるが、高速小型小電力小容量用途、すなわち表 4-1-2-1 の 4 番目に挙げた「小電力移動体通信機器用メモリ」では、強誘電体不揮発性メモリの特長が発揮できるので注目される。以下節を改めて強誘電体不揮発性メモリの有力な応用分野である RF-ID(Radio Frequency Identification : 無線電波識別)タグと非接触型 IC カードについてごく簡単に見ておく。

4-1-3 強誘電体不揮発性メモリの応用分野の例－RF-ID タグ

ごく近い将来の強誘電体不揮発性メモリの応用分野として非常に有望視されているのものの一つにRF-ID(Radio Frequency Identification : 無線電波識別)タグと呼ばれる非接触ICカード（またはチップ）応用分野がある[2-4]。

RF-ID タグはコイルまたは平板状のアンテナを持ち外部と無線で情報やエネルギーをやり取りする薄型カード状あるいはチップ状の情報処理・記録デバイスであり、管理対象の物品あるいは生物と共に移動し、対象の識別や移動の履歴の管理を容易にする装置である。形状や用途によって非接触 IC カード、RF-ID タグと呼び名は変わるが、ハードウェア的には同様のものである。クレジットカード様形状のものでは、プロセッサを搭載しているか否かという基準による分類でスマートカードと呼ばれることもある。RF-ID システムは第 2 次大戦中に開発された敵味方識別システムにその起源を持つが、低駆動電圧、低消費電力で高速な強誘電体不揮発性メモリ技術や IPv6 に代表されるような大規模インターネット通信技術の成熟など周辺技術の発展に伴って近年注目を集めている。

いくつかのものは商業製品としてすでに市場に出ており、使用電波の周波数や電力などに応じて、密着読み書き型（ISO/IEC 10536-n(JIS X 6321-n)）、 近接読み書き型（ISO/IEC 14443-n(JIS X 6322-n)）、および近傍型（ISO/IEC 15693（JIS X 6323-n)）等の電気的な国際・国内標準規格も定まってきている。高速で低消

費電力な強誘電体メモリを採用すると、内蔵電池や外部端子から電源供給をする代わりに電波を利用して電源供給が行えるようになり、高速な書き込み時間の分だけデータの受け渡しに要する時間が短縮でき、通信により多くの電力を割くことが出来るために無線通信距離が伸ばせるという利点を持つ。また、RF-ID タグに容量の大きい不揮発性 RAM が搭載されていることによって、データを参照するためにデータベース管理サーバと通信する必要がないという分散管理性を持つようになる。

RF-ID タグの主な用途には身分証明書や電子鍵、交通定期券等各種チケット、荷札などがある。クレジットカードや、印鑑に変わる認証方法としての応用ではセキュリティの理由から接触読み書き方式の方が良いのではないかと思われる。バーコードを利用した管理システムとの大きな違いは、

（１）電波を利用するので読み書きの際に読み書き装置を密着させなくて良い。

（２）動的に情報の書き換えや追加が出来る。

（３）電子的に情報を保護する仕組みによって偽造や改竄が困難になる。

という点が挙げられる。

RF-ID タグを利用するとどのような便利があるのかということを身近な例を通して考える為に、実際的でないかもしれないが家庭における「物流拠点」として冷蔵庫、クローゼット、書棚等を考える。食品や衣類、本を管理するために RF-ID タグが利用できる場合、次のような利点がある。食品トレイや保存容器に貼付された RF-ID タグと冷蔵庫とが互いに通信を行うことによって賞味期限、産地、生産者、栄養素、食品添加物、価格などの情報を冷蔵庫を開けずに一覧することができるようになるので「購入後に忘れていて食べずに廃棄してしまった」というようなことを減らすことに役立つ。また調理メニューデータベースと連携することによって「今晩のおかずにカレーはいかが？」と冷蔵庫から提案を受けるようなことも可能になる。流通の各段階できめ細かな管理ができるようになり、特別な栽培方法や飼料による高級食材はそれを証明しやすくなり高級食材の市場も広がるであろう[1]。また衣類のラベルに RF-ID タグがつ

---

[1]食材の場合には食材そのものにタグを貼付しにくいとか流通形態と最終消費形態が異なる等の理由で実際には実施が困難、あるいは経済的に引き合わないこともあると思われる。

いていたら、洗濯機がそれを読み取ることによって洗濯の際に洗浄剤の種類や洗浄方法を自動的に選ぶことが可能になり、「洗濯したら縮んでしまった」というようなことが減るであろうし、本に RF-ID タグがついていたら、書棚やコンテナと本とが通信することによって目的の本を短時間で確実に探すことができるであろう。

物品の管理以外に人間の移動の管理にも有効である。たとえば、電車やバスの定期券に用いると定期券をケースから出さずに自動改札機にかざすだけでよいので改札の混雑が緩和できるし、シートに読み取り機があれば検札作業が容易になる。「この列車には遊園地最寄駅で降りるお客様が 300 名乗車しており、到着予定時刻にはにわか雨があるかもしれないので売店に傘を 60 本出すと共にタクシー乗り場の待機車両を 30 台確保しておこう」というような動的な管理も容易になる。また、別の例として大規模な会合や名刺交換会のような場所で名札や名刺に RF-ID タグがついていたら同じ関心を持つ見知らぬ人同士の交流の促進が期待されるし、「えーと、このにこやかに挨拶をくれる人はどなただったかな？」というようなことも解消されるかもしれない。名刺から PDA(Personal Digital Assistance)や携帯電話に直接電子メールアドレスや電話番号を入力することができるので、後で住所録に転記する手間も省くことが出来る。

概念的には RF-ID タグはプロセッサ、メモリ、セキュリティ回路、無線 I/O を持つ超小型計算機システムである。近年 RF-ID タグが注目されている理由として、物品管理に要する費用や人員、時間が削減できるとか、クレジットカードの不正利用被害が防止できるというような実用的な目的以外に、次の２つの観点から興味が持たれているように思われる。

その第１は、無線通信による「インターネット」網に従来の意味での計算機以外の PDA、携帯電話、その他あらゆる物品や人間を参加させ、計算機内にその相互関係を記述するモデルを構築する社会的な実験が始まったというインターネット技術応用発展可能性という観点からの興味であり、第２番目は、脳型とでもいえばよいだろうか、非力な無数の計算機からなる集団を用いて高い計算機能をもつ超分散システムを実現するためのシステムアーキテクチャ、プログラミング方式やデータ記述方式の可能性を追求する動機が増えたという点である。「ユビキタス（遍在的）コンピューティング（ubiquitous computing[10]）社

ここで冷蔵庫を挙げているのはあくまで説明の容易さのためである。

会の到来」という言葉が頻繁に引用・拡大解釈されることはこれらのことを象徴している。「ユビキタスコンピューティング」という概念登場の背景には、大型計算機による集中管理から、「マイクロコンピュータの発明」という技術的革新を経て、ワークステーションや PC のネットワークを基盤として、可塑性に富み、全体として高性能で堅牢な情報処理環境を低コストで実現してきたというモデル経験がある。高機能 RF-ID タグに搭載されているような「低消費電力の高速メモリを搭載したシステム LSI」の発明という技術的革新は、「有線ネットワーク接続された小型計算機による分散型情報処理システム」という自律分散型システム構築パラダイムの具現化をさらに進めて、「無線接続された無数の超小型計算機にからなる環境」を実現する前提の一つと期待されている。とはいえ、情報利用環境が実質的に新時代を迎えるためには、高速不揮発性メモリ技術は前提の一つに過ぎず、低消費電力を実現するプロセッサのアーキテクチャ、温度差や輻射など低密度エネルギー源利用技術、信頼性の高いオペレーティングシステム、セキュリティ、信頼性の検証、など多数の要素技術における改善の積み重ねが必要であると思われる。

新しい技術が社会で実際に応用されるとき、ほとんどの場合功罪両面をもっている。例えば、古くは自動車の発明によってそれまで不可能だった長距離の移動が可能になった反面、大道芸や物売りのような道路使用の多様性が失われ、交通事故や大気汚染の原因となったことや、近年の例では、携帯電話に電子メール機能が搭載されてコミュニケーションが便利になった反面、迷惑なダイレクトメールに悩まされるようになったというようなことが挙げられる。RF-ID タグのような革新的な情報処理技術が切り開く新しい未来にも、不便の解消、生産性の向上や資源の有効利用といったような人間生活の向上以外に、プライバシーの侵害や新たな犯罪手段として利用される可能性があるなどやはり功罪両面があるように思われる。

RF-ID タグによる大規模物流システムについては次のようなことが心配されている。例えば極端な例であるが、偽造を防止する目的で高額紙幣に RF-ID タグを埋め込んだ場合、満員電車の“ハイテク”スリにとっても便利になるのではないかとか、あるいは、排出されたゴミの中の RF-ID タグは資源の分別処理などに有効である反面、様々な個人情報が知らない間に瞬時に収集されるのではないかというようなことが心配されている。また、開かれた環境で大規模システ

ムを構築する場合、効率化の追求によって冗長性が切り詰められる分、システムが脆弱になることも懸念される。たとえば、RF-ID タグの利用によって高度物流自動化が実現した社会においては、電磁パルス爆弾テロなどの攻撃に対してより脆弱になるかもしれない。したがって開かれた環境で RF-ID タグまたはそれに類似の流通改善を行うには、そのような犯罪やプライバシー侵害を防ぎ、大規模システムの故障対策を備えた安全な形で便利さを享受するための倫理的な合意、法律的な枠組みと運用および基礎技術の開発が求められている。

以上のような RF-ID タグを利用した物流システムの（潜在的な）欠点に対して、利点は明らかである。RF-ID タグを物流管理に応用すると、いわゆるサプライチェーンの各原料供給、製造加工、流通段階や、消費段階、および廃棄、リサイクル段階を通じて生産、物流効率を改善し、エネルギーや資源、時間の利用を効率化する効果が期待できる。消費者にとっても素性のよくわかった製品が迅速安価に供給されるという利益がある。その反面、消費者にはサプライチェーンにおける役割分担（たとえば購入情報の提供）に参加するかどうかの決定に主体性を発揮する余地、つまり RF-ID タグを許容するか否かの選択権がほとんど与えられないことによる抵抗感と会員カード等のデータベースとの連携など情報利用の高度化によるプライバシー侵害の懸念とがある。消費段階におけるこのような問題を「公正」な形で解決し、プライバシー保護を法律上のみならず技術的に保障する（例えば結果が目視できるような休眠・破壊機能や時刻を通信時に取得して有効期限切れの情報は消去されるような機能を付加する等）ことが RF-ID タグを利用した流通改善の課題のひとつであるように思われる。

RF-ID タグの利用には、技術上の問題以外に上述のような運用上の問題や、RF-ID タグ自体の回収再利用の問題もあるので、消費者向け製品に含まれない形で物流パレットやコンテナへの利用が進んでいくであろう。そのほか、製造、販売、流通履歴を厳密に管理するメリットが大きく、RF-ID タグの費用を無視できるような性質の物品管理や、公共的な性格を持つものについては応用がしやすいと思われる。それらは例えば、図書館の蔵書管理、美術品や文化財（データ保持期間内の短期間）、家畜およびペットの管理・防疫、希少動植物の管理、毒劇物、医療用麻薬、輸液ボトル、血液製剤、核燃料、兵器の流通管理やアクティベーションシステム、産業廃棄物管理、輸出入課税手続き、パスポート、

すでにナンバープレート等で管理されている自動車の管理やリサイクルのような分野である。

本節では、以上の様に、高速、低消費電力、頑健な不揮発性ランダムアクセスメモリを搭載した小型 LSI システムが、無線通信技術や暗号化技術などと一体となって、物流効率の改善のみならず、社会における物と人間との関係を変化させてしまい得るほどの革新性を備えているということを概観した。

4-1-4 強誘電体メモリ製膜プロセスの課題

前節までに見たように、高速省電力メモリとしての強誘電体メモリは、記憶メディア単体としてよりも高速無線通信技術や情報処理技術と協働するときに大きな力を発揮する。つまり記憶デバイスとしてだけでなく小型計算機システムとして構成できれば応用や市場が広がる。小型計算機システムを構築する際、一つ一つは小さくても、要素の数が同じであれば、組み立ておよび要素間の配線工程数は同じであるから、超小型計算機システムを構築することを考える際には、「システム LSI」として同一の半導体チップの上に情報処理ブロックや通信制御ブロックなどと混載されているか、少なくとも同一のパッケージに収納されていることが使用上の便利がよい。防犯上の理由からも同一パッケージ／チップ内実装が望ましい。たとえば、せっかく外部とのデータ入出力に暗号化が施されていても、暗号化されていない通信が行われるシステムバスへの外部からのアクセスが容易であれば安全でないからである。同一の半導体チップ上に情報処理ブロックと不揮発性メモリブロックとを混載するためには従来の CMOS プロセスに強誘電体膜堆積プロセスを加える必要がある。このためには次のような課題を解決する必要がある[3]。

（1）低温作成プロセスの開発
（2）水素による強誘電体膜の還元問題

最初に挙げた低温作成プロセスの開発とは次のような問題である。PZT や SBT は結晶材料であり、通常行われる結晶化焼成温度は 800 度以上である。

CMOS トランジスタ形成工程の後にこのような高温焼成を行うと微細なアルミ配線が損傷してしまう等の問題がある。この問題に対する解決として、レー

ザーアブレーション法による膜堆積や、ランプ照射加熱を使った高速熱アニール法(RTA:Rapid Thermal Annealing)など非平衡加熱方法が探索されている。物理的な加熱方法の研究に加えて材料の化学触媒効果などの改良によって低温形成を実現する方法も研究されている。しかし非平衡成長によって、強誘電体 SBT 結晶格子には格子欠陥が導入され、Bi や O が欠損して理想的な強誘電特性が得られないという問題がある。原子番号の大きいビスマスはイオンビーム分析では敏感に定量できる元素の代表であり、2 章で構築した酸素分析法と併せて堆積膜の評価にイオンビーム分析法が応用できると考えられる。

2 番目に挙げた水素による還元問題とはつぎのような問題である。アモルファス材料と異なり、結晶材料である強誘電体セラミクス材料の堆積に当たって、下地電極にはヘテロエピタキシャル成長の基板としての役割が求められる。このような理由で、PZT や SBT のような強誘電体膜の下地電極材料として通常 Pt 電極が用いられている。ところが電極上に酸化物強誘電体膜を製作すると、水素を含んだフォーミングガスアニールプロセス[2]（ゲート酸化膜と下地シリコンとの間のダングリングボンドを水素終端するために 350℃近傍で行うアニール）などによって酸化物強誘電体材料が還元されてしまい、リーク電流特性や、強誘電的性能が著しく劣化する問題である。この劣化は水素によって酸化物材料が還元され分解されるからであると考えられている。350℃のような低温で還元が起こる理由として、電極として使用されたプラチナ電極が触媒として働いて、水素がイオン化され、酸化物強誘電体材料の還元が起こるのではないかと言われている[12-14]。このような水素による還元機構を解明し、プロセスを改善するためには膜中の還元性水素や水素と拮抗的な役割をもつ酸素の挙動を把握することが必要になる。このような見地から PZT で SIMS をおこなった結果[14] が報告されており、イオンビーム分析が有用であると考えられる。

次節以下、本研究で構築された酸素および水素定量システムを、強誘電体中の酸素や水素、およびビスマスなどの分布情報を得るために応用した結果が述べられる。

---

[2]還元が起こりそうな処理には他に次のような CVD 処理やエッチング処理がある。
・強誘電体キャパシタ層を包み込むバリア層および層間絶縁膜の CVD 堆積過程
・強誘電体キャパシタの上部下部電極それぞれと、FET のソースドレインそれぞれに金属配線層から結線するためのコンタクトホールのエッチング工程
・金属配線の絶縁膜を堆積する工程
・最終のパッシベーション層の堆積とエッチング工程

４－２　イオンビーム分析を応用した強誘電体膜の組成分析と評価

4-2-1　強誘電体メモリ製膜プロセスにおける課題解決のための イオンビームを分析技法の応用

本節以下、２章で構築した酸素分析法および３章で構築した水素分析法に従来の RBS 法を加えてイオンビームを用いた強誘電体膜の組成分析に応用する試みについて述べる。本研究では有機金属分解法（MOD: Metal-Organic Decomposition）と有機金属気相成長法（MOCVD:Metal-Organic Chemical Vapor Deposition）を用い Pt 電極上にタンタル酸ストロンチウムビスマス(SBT: Strontium Bismuth Tantalate)系薄膜を作成した。それらの試料について、電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscopy)による観察や X 線回折(XRD: X-Ray Diffractometry)と共に、酸素欠損や水素分布データを得ることを目的としてイオンビーム分析による薄膜評価を行った。その結果得られた酸素欠損や水素含量などの知見を記述する。

4-2-2　有機金属分解（MOD）法を用いた SBT 試料の堆積

本研究の主題であるイオンビーム分析法を強誘電体膜試料に適用するにあたって、製法による組成の違い、特に水素量の違いを明らかにするために２種類の SBT 系試料が用意された。一種類は Pt/SiO_2/Si 下地基板上に有機金属分解（MOD）法 によって堆積された SBT 系試料であり、もう一種類は、Pt/Ti/SiO_2/Si 基板上に有機金属気相成長法（MOCVD） 法によって堆積された SBT 系試料である。MOD 試料はコロラド大学の設備を用いて製作したが、MOCVD 試料はコロラド大学の Araujo 教授より御提供いただいたものである。MOCVD 試料の製膜プロセスの詳細は明らかでない。

MOD 法は親油性の炭化水素鎖で金属イオンを取り囲んだ金属カルボキシレート(図 4-2-2-1)や金属アルコキシドをトルエンや、キシレン等の有機溶媒中に溶解、分散させた液体原料を基板に塗布し、熱分解によって有機成分を離脱させることによって目標とする材料を得る方法である。ゾルーゲル法との違いは、ゾルーゲル法では金属アルコキシドは水と反応して加水分解、縮合反応によっ

てゲル状の高分子ネットワークを形成するが、MOD 法では溶媒中に原料が溶解した安定な溶液のままであるという点である。いずれにせよ、液体原料をスピン塗布するか、あるいは霧状にして基板に付着させる(LSMCD: Liquid Source Misted Chemical Deposition 法)かによって有機金属原料を目的場所に供給し、加熱分解、結晶化によって目的の膜を得る方法である。

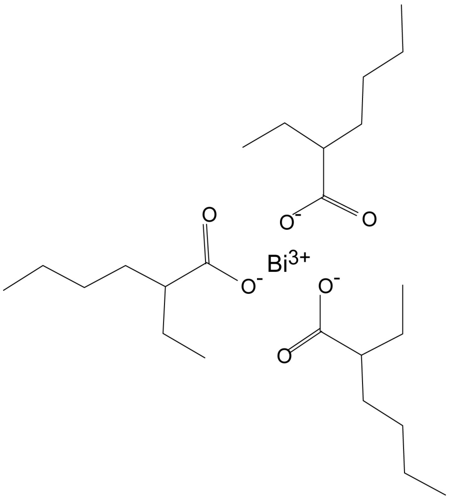


図 4-2-2-1 ビスマスカルボキシレート錯体である 2-エチルヘキサン酸ビスマス $C_{24}H_{45}BiO_6$ の構造

金属イオンが炭化水素鎖を持つカルボン酸イオンで取り囲まれており、キシレンやトルエンに溶解する。

高密度メモリデバイス作成のための方法という観点から、MOD 法は

・ 高真空・大型装置を必要としない
・ 調製済コート剤が安定的に長期保存できる
・ 大面積膜を比較的低コストで堆積できる

という利点がある反面、

・ 有機成分の脱離に伴う体積収縮があり多孔質な膜になりやすい
・ 溶液の表面張力や濡れ性の制御のための確実な方法論がなく気相成長に比べて段差被覆性が確保できない
・ 膜中の有機物由来の残留炭素分のためにリーク電流についての性能が悪い
・ ヘテロエピタキシャル成長を利用した結晶方位の制御性が劣る

という欠点が徐々に明らかになってきた。メモリデバイスを低電圧で駆動するためには緻密で均一な薄膜を堆積する必要があり、またメモリセルの見かけの面積を小さくするため平面キャパシタを立体構造にするアプローチを採用すれば段差被覆性に優れた堆積法を採用しなければならない。したがって、現行の

DRAM に比肩できるような大容量高密度不揮発性メモリの大量生産のためには気相成長法である MOCVD 法による生産システムの開発が不可欠だと考えられている。強誘電体関連の学会等ではワコム電創や、米 Applied Materials、Primaxx、独 Aixtron などによって MOCVD による酸化物強誘電体薄膜堆積システムの商業化についての発表が行われている。

イオンビーム分析のための SBT 膜試料の有機金属分解（MOD）法による製膜は次のように行われた。 [15,16]

p-型 (100) Si ウエハを熱酸化処理することによって SiO_2 層が形成された。酸化膜形成は主に Pt 電極と Si との間のシリサイド形成を抑止する目的である。その後、直流スパッタ法によって約 200 nm のプラチナ電極層を形成した。スピンコート工程直前に真空中で 180 度 30 分の脱水ベーキングを行った。スピンコート用の前駆体溶液は調製済前駆体材料 (Y-1、高純度化学製) を用い、室温で n-酢酸ブチルで希釈することによって 0.12 mol/l になるように粘度調整された。

調製済前駆体材料の主成分は金属カルボキシレートであり、2-エチルヘキサン酸ビスマス（$Bi[C_4H_9CH(C_2H_5)COO]_3$ CAS#: 67874-71-9, 図 4-2-2-1）、2-エチルヘキサン酸ストロンチウム（$Sr[C_4H_9CH(C_2H_5)COO]_2$ CAS#: 2457-02-5）, 2-エチルヘキサン酸タンタルを Sr:Bi:Ta=1:2.2:2 の組成比になるようにキシレン溶液として調製[17]したものである。原料溶液付属の ICP(inductively coupled plasma emission) 分析結果によれば、前駆体溶液には微量金属不純物として Ba (2 ppm), Ca (0.9 ppm), Na (0.3 ppm), Zn (0.3 ppm)が含まれているが Al, Fe, K, Mg は検出されていない。

図 4-2-2-2 に製膜手順の概略を示す。前駆体溶液は脱水ベーク後の $Pt/SiO_2/Si$ 基板上にスピン塗布法によって 2 回に分けて塗布された。スピンコート用の溶液を 1500 rpm 、30 秒で塗布し、大気中でホットプレートを用い 160°C で 1 分間乾燥した後、260°C で 4 分間仮焼きした。その後酸素雰囲気で、RTA（Rapid Thernal Annealing）法による結晶化アニールが行われた。RTA の昇温プログラムは、文献[16]に記述されているのと同様である。スピン塗布から RTA までの手続きを 2 回繰り返した後、強誘電体膜形成の最後の工程として、酸素雰囲気において 800°C で 60 分のアニールを行った。その後、膜の上部にプラチナ電極を形成してキャパシタを形成としたものと、上部電極なしの試料とに分けた。上部プラチナ電極を付ける試料は、アルゴンガスを用いた DC スパッタ法による Pt 膜の堆積に引き続いてフォトリソグラフィーによって様々な面積の上部電極を形成

した後、酸素雰囲気中 800°C で 30 分間の回復アニールを行った。以上のような過程によって堆積された膜は分析まで室温大気中で保管された。

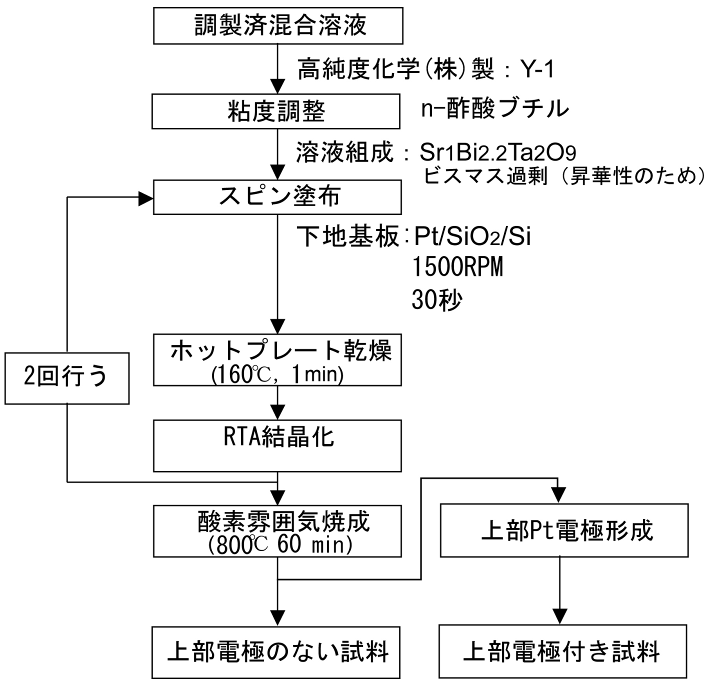


図 4-2-2-2
MOD 製膜手順

製膜は文献[16]の記述に沿って行われた。

4-2-3　イオンビーム分析の強誘電体膜への応用

本節では、高エネルギーイオンプローブの弾性散乱を利用した、酸化物強誘電体膜の酸素、水素をはじめとした組成分析の試みについて述べる。水素分析には３章で述べた弾性反跳散乱分析法（ERD）が用いられ、その他の重金属の分析にはラザフォード後方散乱法（RBS）[6]（第１章）が用いられる。また、酸素分析においては、第２章で述べた核共鳴散乱法（NRA）を利用した感度増強が試みられる。

イオンビームを用いた組成分析に先立って、エリプソメータによる膜厚測定、および、Cu-Kα線を用いたＸ線回折(XRD:X-Ray Diffractometry)による結晶性の調査、原子間力顕微鏡（AFM:Atomic Force Microscopy）および走査型電子顕微鏡（SEM:Scannning Electron Microscopy）による表面モルフォロジの観察、分極ヒステリシス特性の測定が行われた。

RBS, ERD,および NRA イオンビーム測定系の主要部を図 4-2-3-1 に示す。イオンビーム照射測定は以下のように行われた。

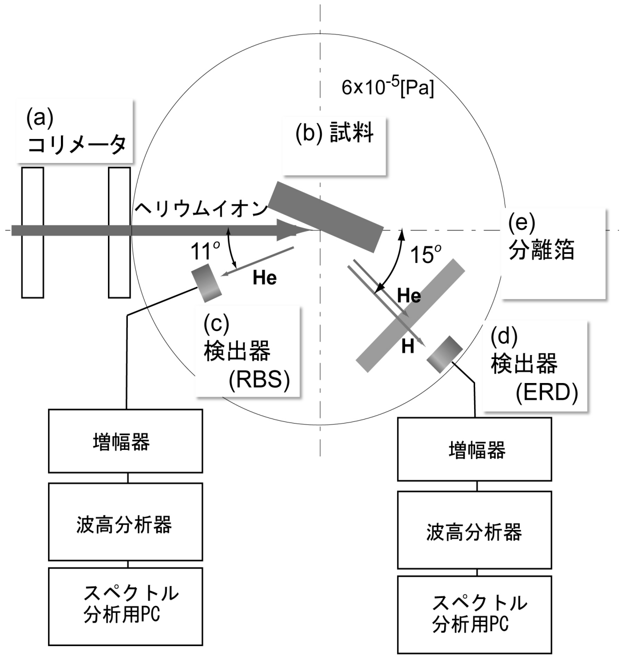


図 4-2-3-1　$^{4}He^{+}$イオンビームをプローブとした組成分析システムの主要部

15 mm × 15 mm の SBT 試料(b)が上部電極のない MOD 試料と MOCVD 試料から切り出され、真空槽内のゴニオメータ試料台に取り付けられた。測定を通じて、真空槽はターボ分子ポンプと回転ポンプによる恒常的な排気が行われ、真空槽内の圧力は 1×10^{-4} [Pa] より良い真空に保たれた。照射イオンとして 1MeV-3.4MeV のエネルギーをもつ $^{4}He^{+}$ イオンビームが用いられた。照射イオンはタンデム加速器によって加速され、コリメータ(a)を用いて平行化された。照射ビームのエネルギー分布は RMS 値が 1keV 程度の幅の狭いガウス分布である。円形コリメータの試料側の開口径は 0.5mm であった。試料法線にそって入射した場合の照射スポット径は 0.5mm より広がっており、同様の条件で測定された有機膜試料上の照射痕から 0.7mm と見積もられた。したがって ERD 法による水素測定において試料法線と入射ビームのなす入射角が 80°の時、試料上の照射スポットの形状は、0.7 mm × 4 mm の大きさの細長い楕円となる。このとき、プローブイオン 1μC のドーズ量は 2.8×10^{14} probes/cm^{2} に相当する。照射中プローブビーム電流は 2.5 nA を中心に 1 nA から 3 nA の間を上下した。RBS 法によって後方散乱プローブを検出するためのシリコン半導体検出器（SSD: Solid Semiconductor Detector) が 169°の位置に設置され、ERD 法によって水素を検出するための SSD(d)が 20° の位置に設置された。水素用の検出器(d)と試料(b)との間には前方散乱プローブを選択的に吸収するためのアルミ箔(e) が置かれている。2.232 MeV のプローブイオンにたいして 9.3 μm (5.6×10^{19} cm^{-2})厚の圧延アル

ミ箔が用いられた。測定で得られた RBS/ERD スペクトルは RUMP [19] および SRIM [20]を用いて組成プロファイルに変換された。水素の 2.232MeV $^{4}He^{+}$ イオンに対する反跳断面積はラザフォードの値よりも大きくなるが、この効果を正しく取り入れるために Tirira *et al.* [21]による補正が用いられた。3.032 MeV 近傍における酸素共鳴の散乱断面積は Leavitt *et al.* [22]による値を使用した。

4-2-4　MOD 法で堆積されたタンタル酸ストロンチウムビスマス(SBT)系薄膜の分析評価結果

(a) 結晶構造と X 線回折パターン

表 4-2-4-1　低温製膜で報告されている SBT 関連相

結晶相	結晶構造	格子定数	備考
ビスマス層状ペロブスカイト	tetragonal	a=5.5224,b=5.5241 c=25.0264	
蛍石型	fcc	a=5.37-5.446	MO_2(M=Sr,Bi,Ta)
蛍石型 II		a=5.4	
ビスマス欠損パイロクロア	cubic	a=10.51	
歪 SBT	orthorhombic	a=5.361,c=26.83	c=5a,a 軸配向
偏析相	cubic	a=5.54	δ-Bi_2O_3
エピタキシャル酸化物	fcc	a=5.39	蛍石型構造

図 4-2-4-1 に MOD 法および MOCVD 法で製膜された SBT 系膜の X 線回折パターンを示す。MOD 法によって堆積された膜の XRD パターン（図 4-2-4-1 下）は多結晶強誘電体ビスマス層状ペロブスカイトに特徴的なパターンを示す。一方、MOCVD 法で作成された膜の回折パターン（図 4-2-4-1 上）はいくつかのぼやけたピークをもち、通常の$\theta-2\theta$測定では結晶学的指数を正しく決めることが難しい [23]. 低温堆積された SBT 膜には表 4-2-4-1 に示すような結晶相が報告されている。MOCVD 試料に対する回折パターンで 29° 付近に現れる強いピークはフルオライト(111) [24] か、あるいはビスマス欠損をもつパイロクロア (222) [25], もしくは強誘電体ビスマス層状ペロブスカイト[26] (008) (115)というような複数の可能性が考えられる。33°付近で Si (400) に重なる弱いピークはフルオライト(200)によるものかもしれない。

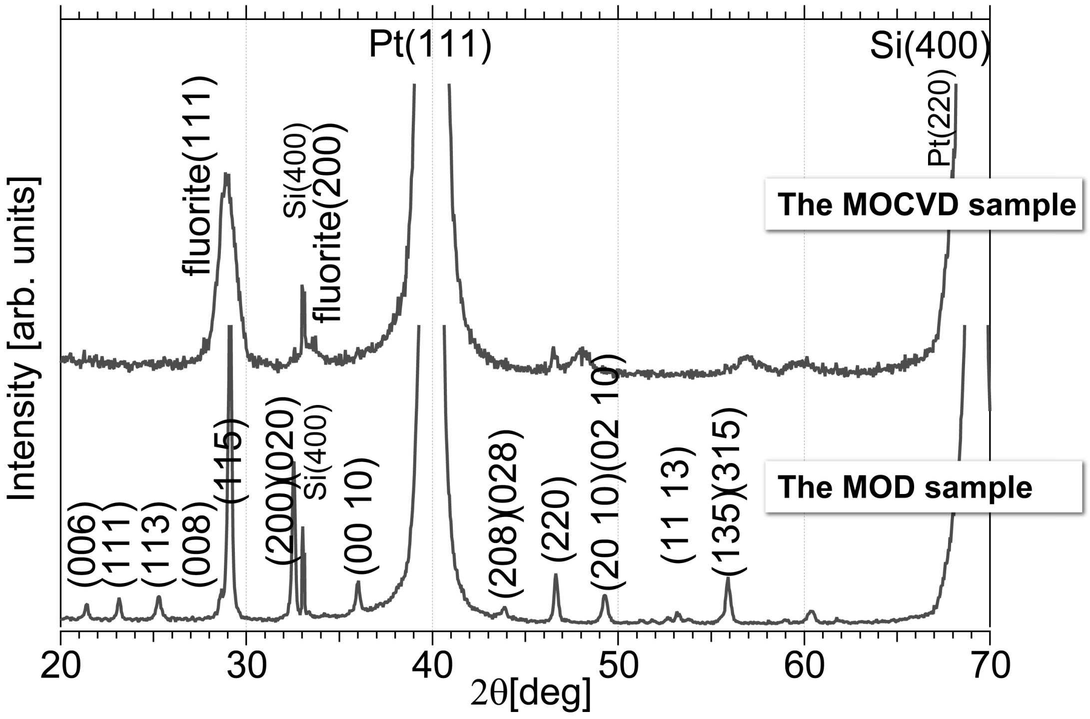
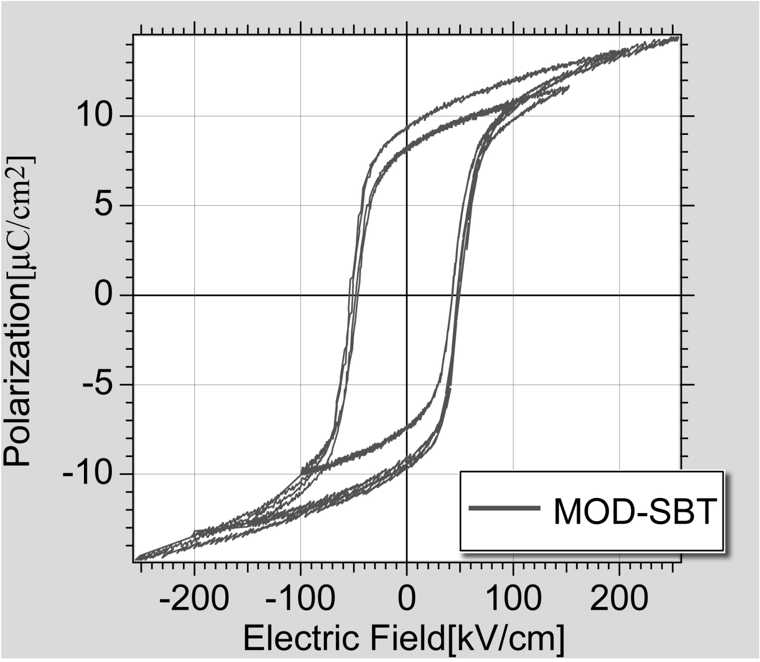


図 4-2-4-1　MOD 法および MOCVD 法で製作された SBT 系膜の X 線回折パターン



残留分極2Pr
抗電界2Ec

2Pr　19.1[μC/cm2](SBT)
2Ec　103[kV/cm] (SBT)

図 4-2-4-2　MOD 法で堆積された SBT 膜の誘電分極ヒステリシス曲線

(b) 誘電分極履歴曲線

図 4-2-4-2 に MOD 法で作成した試料の分極ヒステリシス曲線を示す。分極特性曲線の測定は、コロラド大学の設備で行われた。直径 100 μ m (面積 7850 mm^2) の円形上部電極によって Pt/SBT/Pt/SiO_2/Si の構造を持つキャパシタを構成し、Sawyer-Tower 回路を利用した測定システム（Radiant Technologies RT-66A）を用い、10kHz の三角波を印加することによって分極ヒステリシス曲線を測定した。三角波の振幅は、3V-10V まで 1V 刻みで変化させた。図 4-2-4-2 中には 8 本の閉ループが示されている。SBT 層の膜厚が 190nm であるから、1V の電位差は 53kV/cm に相当する。印加電圧が 4V のときに曲線はほぼ飽和し、印加電圧が 5V のヒステリシス曲線から残留分極 2Pr（ヒステリシス曲線が縦軸を切る幅を正負両側で計ったもの）は 19.1μC/cm^2, 抗電界 $2E_c$ は（ヒステリシス曲線が横軸を切る幅を正負両側で計ったもの）は 103kV/cm と求められた。

(c) 表面形態観察

電界放射型走査電子顕微鏡(FESEM:Field Emission-SEM)による MOD 試料の表面像を図 4-2-4-3 に、MOCVD 試料の表面像を図 4-2-4-4 に示す。X 線回折パターンで見られたように、MOD 法で堆積された膜は結晶ファセットを持つ多結晶ビスマス層状ペロブスカイトの特徴が現れており、典型的なグレインサイズは 100 nm と見積もられる。空隙の多い構造は、焼成に伴う有機成分の脱離による体積減少の効果と考えられる。

図 4-2-4-5 は収束イオンビーム装置によって撮影された MOD 試料の断面である。断面研磨に用いられた Ga 収束イオンビームによって表面はかなりダメージを受けているが、MOD 試料の SBT 層の膜厚はエリプソメトリーによる膜厚測定結果 190 nm と矛盾しない結果が得られた。図 4-2-4-5 において、下地の Pt 電極層と SiO_2 層の厚さはそれぞれ 190 nm および 530 nm と見積もられる。

図 4-2-4-4 は MOCVD で作成された SBT 系試料の FESEM 観察像である。密に詰まったファセットのない数十 nm 程度の長さの枝を持つ珊瑚状凝集体からなり、MOD で作成された試料に比べて表面はフラットである。エリプソメトリーによって最表面の SBT 層の厚さは 120 nm と見積もられた。

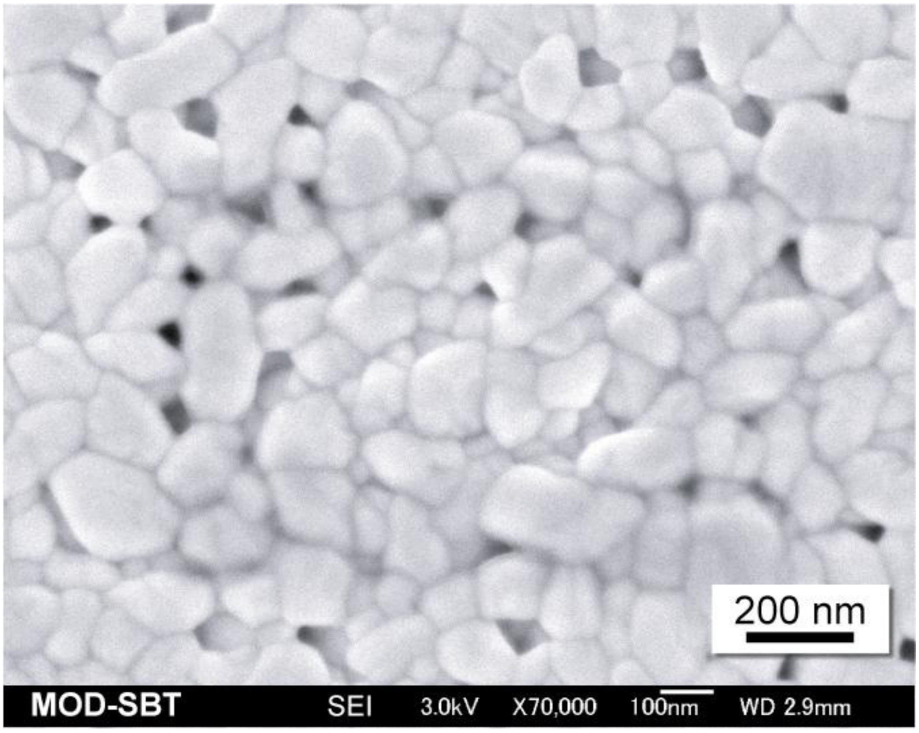


図 4-2-4-3　MOD 法で堆積された SBT 膜の FESEM 観察像

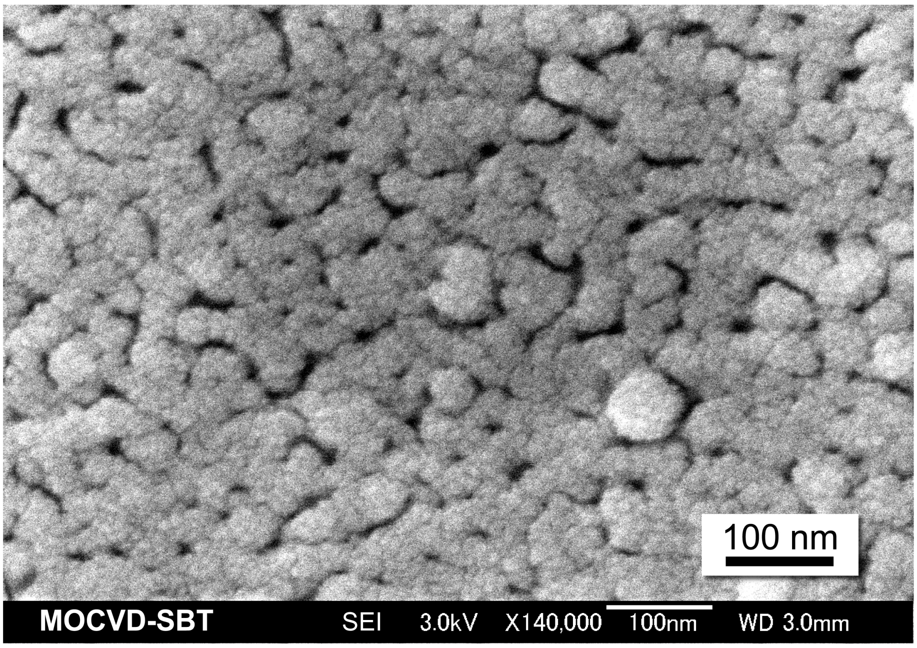


図 4-2-4-4　MOCVD 法で堆積された SBT 膜の FESEM 観察像
（倍率が 4-2-4-3 と異なることに注意）

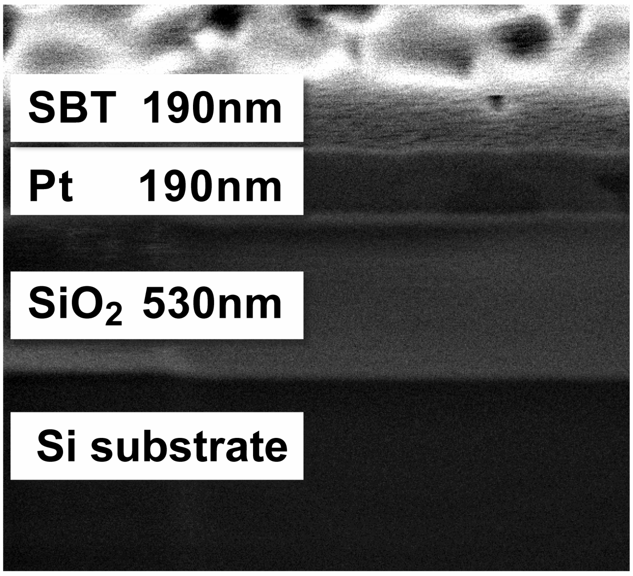


図 4-2-4-5 MOD 法で堆積された SBT 膜の Ga 収束イオンビームによるエッチング断面観察像

(d) 高速イオンビーム散乱による MOD 膜の組成分析

図4-2-4-6 にMOD法で堆積されたSBT膜に対するラザフォード後方散乱スペクトルを示す。プローブビームのエネルギーおよびイオン種は 3.045 MeV の $^4He^+$であり、照射ビームフラックスは 4.0×10^{12} cm^{-2} s^{-1}、照射フルーエンス 1.6×10^{16} cm^{-2}、散乱角 169°で測定された。実測データを点で、モデルに基づく計算値を太い実線で示す。ビスマス、タンタル、ストロンチウムのそれぞれの寄与は濃淡によって示されている。

モデル計算によって、スペクトルは非常によく説明することができ、特に、ビスマス／タンタル比はスペクトルのエッジから精度よく決定することが出来る。図中 A と表示された点線で囲まれた部分ではモデルと実測値が食い違っており、実測値のほうが大きい。これは次のような３つの可能性が考えられる。すなわち、

（1） Bi が下部 Pt 界面で過剰になっている

（2） 膜の厚さが不均一なために見かけ上 Bi の寄与分が低エネルギー側に尾を引いている。

（3） Pt 電極層と SBT 層の相互拡散が起こっているために生じた浅い Pt による寄与

が考えられる。モデルに相互拡散を考慮することを試みたところ、A 部の食い違いは、SBT-Pt 間の界面拡散、または SBT 層の厚さの不均一で説明するには大

きいと考えられ、RBS スペクトルからは、界面に過剰ビスマスが単体あるいは酸化物などの形で析出していると解釈するのがもっともらしいように思われる。

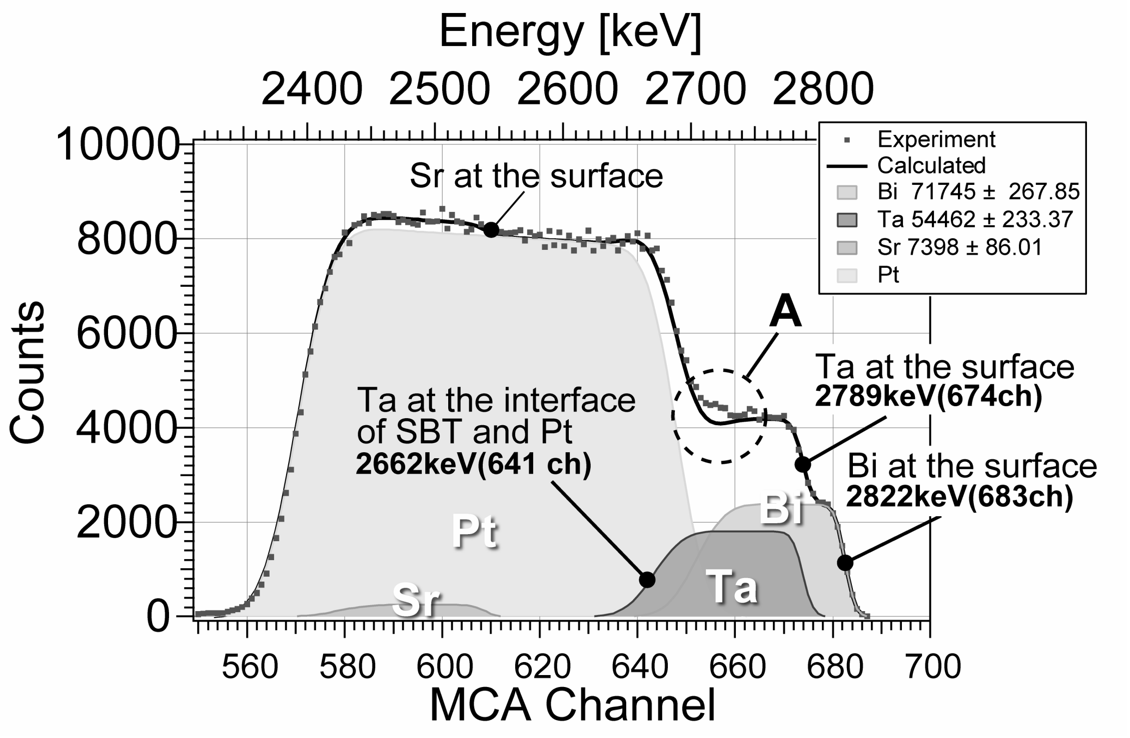


図 4-2-4-6 MOD 法で堆積された SBT 膜のラザフォード後方散乱スペクトル

後述するようにスペクトルのエッジの高さから求められるビスマス／タンタル比はほぼ 1 である。原料溶液で化学量論組成から 10%過剰にしたビスマスが加熱によって揮発（Bi は昇華性を持つ）して基板上から失われることのほかに、図 4-2-4-6 中で A として示した部分の原因として Pt 界面付近に偏析しているのではないかと考えている。

モデル計算から見積もられるそれぞれの寄与を Bi, Ta, Sr 各々の絶対量に換算すると Bi:15.96±0.059 $\times 10^{16}$cm^{-2}, Ta:15.64±0.067 $\times 10^{16}$cm^{-2}, および Sr:7.765±0.090 $\times 10^{16}$cm^{-2} と決定することができる。これには図 4-2-4-6 中 A で示された前述の Bi 過剰分と解釈される食い違いは考慮されていない。図 4-2-4-6 には低エネルギー側の軽元素の寄与が表示されていないが、図 4-2-4-7 に示された共鳴スペクトルなどから同様にして、試料表面近傍の酸素量は 64.70±0.570 $\times 10^{16}$ cm^{-2} と見積

もることができる。エリプソメトリーや FIB 断面像から得られる平均膜厚は 190nm であるので、これら元素の絶対量を用いると、MOD 法によって堆積された膜の密度はおよそ 7 g/cm^3 と見積もられる。SBT の単結晶の密度を、格子定数から見積もると 8.8g/cm^3 であるので、20%程度の差異がある。この内訳は、ボイド、結晶粒界、点欠陥および有機原料由来の炭化水素と考えられる。（膜中炭素は水素プローブ RBS 測定および 4.3MeV 近傍の $^{12}C(\alpha,\alpha)^{12}C$ 測定によって存在が確認された。）一方、上部電極をつけた試料の誘電分極ヒステリシス特性（図 4-2-4(b)）によれば残留分極 2 Pr の値として 19.1[μC/cm^2]という SBT 試料としては標準的な値が得られていることから、密度が低いのは内部に空隙が多いというよりはむしろ膜厚の不均一であるように思われる。

イオンビーム分析で得られた、試料表面のストロンチウム,ビスマス,タンタル,および酸素原子の絶対量を Sr=1.00 とした比であらわすと、$Sr_{1.00}Bi_{2.06\pm0.03}Ta_{2.02\pm0.03}O_{8.33\pm0.17}$ となり、MOD コート溶液で過剰に配合されていたビスマスが減少している。減少したビスマスは焼成プロセス中に昇華して基板上から失われたか、あるいは、RBS スペクトルから示唆されるようにプラチナ界面付近に偏析、拡散していると考えられる。また、化学量論組成 $Sr_1Bi_2Ta_2O_9$ に比べて、酸素が 7%少ないことがわかる。この酸素欠損がすなわち強誘電結晶相の酸素空孔とすぐさま結論することはできない。その理由は、プローブイオンビームの照射スポット径～1mm であるので、照射範囲には 200nm × 200nm の結晶が 1000 万個以上含まれることになる。測定結果はこれらの平均であり、アモルファス層や粒界偏析の影響を含んでいることに注意しなければならない。MOD 試料の XRD パターンからは、蛍石構造(fluorite)相やパイロクロア相、および析出 Bi およびδ-Bi_2O_3 相の存在については積極的に支持されていない。

(e) $^{16}O(\alpha,\alpha)^{16}O$ 核共鳴散乱を利用した MOD-SBT 膜の酸素量の分析

図 4-2-4-7 にプローブイオンの入射エネルギーを増加させていったときの酸素共鳴ピークの変化を示す。$^{16}O(\alpha,\alpha)^{16}O$ 共鳴ピークは本実験系では 3035keV 付近で起こる（２章）が、入射エネルギーを 3035keV より高くしていくと、試料表面を通過する際にエネルギーが失われるため、試料の内部で共鳴が起こる。

3070keV から 25keV ずつ 3245keV まで増加させていくと、SBT 層の浅い位置(E_0=3070keV)、SBT 層の深い位置(E_0=3095keV),SBT-Pt 界面近傍（E_0=3120keV）、

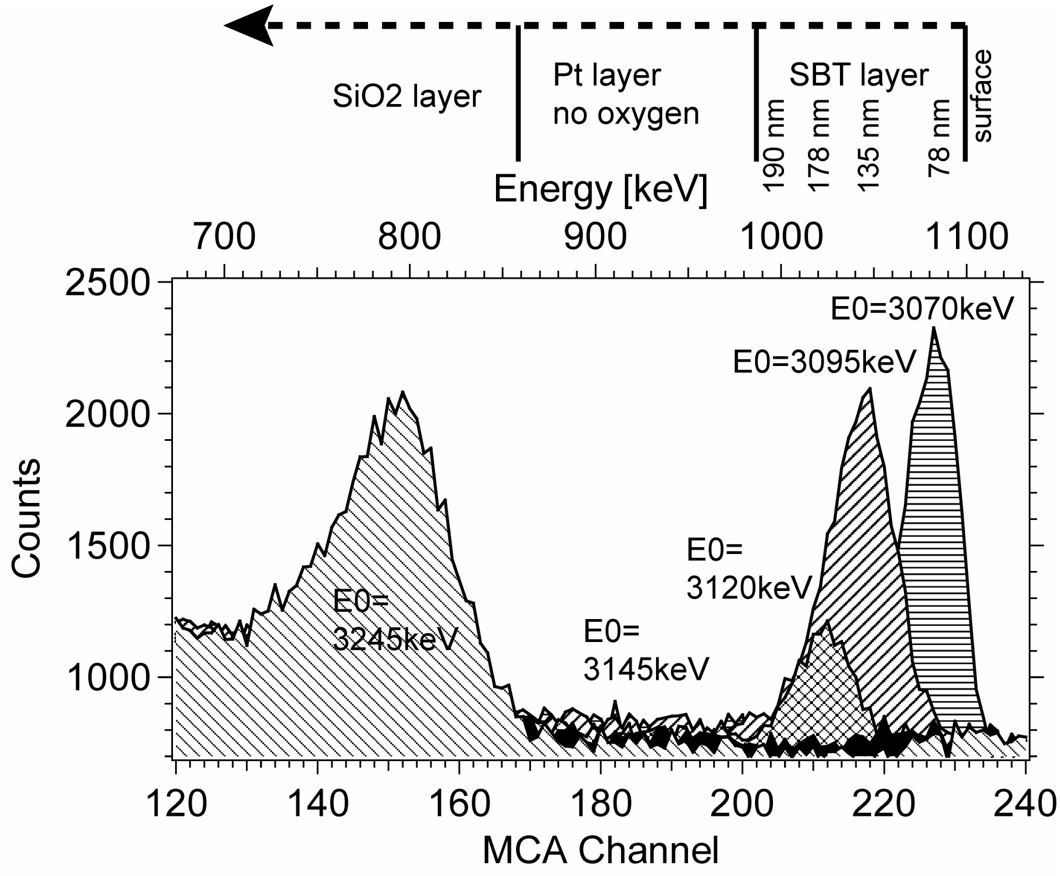


図 4-2-4-7 入射エネルギーを増加させていったときの酸素共鳴スペクトル

Pt 電極中（E_0=3145keV）下地 SiO_2 層(E_0=3245keV)において共鳴が起こる。E_0=3070keV と E_0=3095keV の共鳴ピークを比べると、高さが変わっているのは酸素量が異なるためではなく深い位置での後方散乱ビームが試料表面から脱出してくるまでの間に、SBT 膜によって散乱を受けるためにエネルギー分布が広がってしまうエネルギーストラグリングのためである。したがって、SBT 膜中でビスマス層状ペロブスカイト相の化学量論組成に比べて酸素量が少ないがそれは膜の浅い位置と深い位置とで一様な欠損である。また図 4-2-4-6 の A 部における SBT-Pt 界面における収量の増大はビスマスの偏析によることが示唆されているが、SBT-Pt 界面において酸素量の増大は確認できなかった。つまり、図 4-2-4(e) の A 部が溶液組成比で過剰であったビスマスの偏析によるものであれば、酸化ビスマス Bi_2O_3 としてではなく、むしろ Bi として存在しているといえる。ところが、XRD スペクトルには Bi に相当するピークが確認されていない。

以上のことから、SBT 膜から Pt 界面に存在が示唆されるビスマスは、酸化物ではなく、単体結晶でもなく、プラチナに固溶する形で存在しているのではないかと思われる。

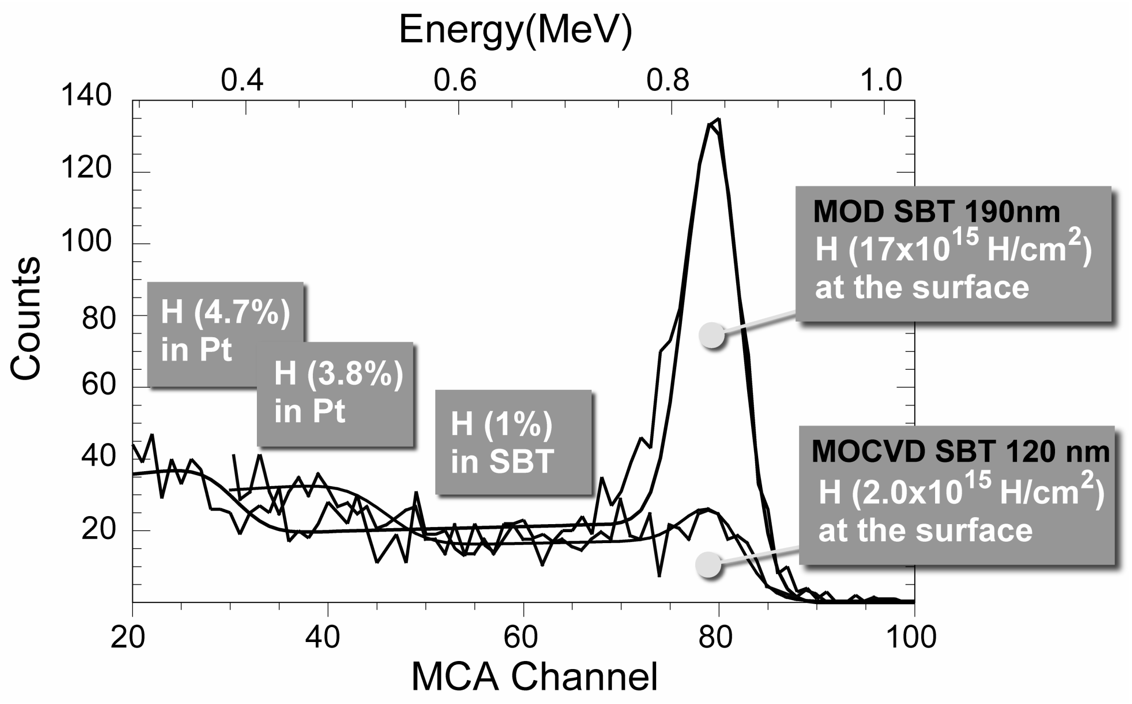


図 4-2-4-8　MOD および MOCVD で製膜された各試料中の水素の深さ分布

(f) 弾性反跳散乱を利用した MOD 試料および MOCVD 試料の水素量の分析

図 4-2-4-8 に MOD および MOCVD で製膜された各試料について得られた弾性反跳水素スペクトルを示す。測定は 2.232 MeV の $^4He^+$ イオンを用い、ビームフラックス 7.0×10^{11} cm^{-2} s^{-1}、照射フルーエンス 1.4×10^{15} cm^{-2} で行われた。反跳水素は入射ビームの進行方向に対して 20 度の位置に置かれた固体検出器で検出された。前方散乱プローブを止めるために、9.3 μm の Al 箔が用いられた。

MOD 試料と MOCVD 試料について表面近傍(0-30nm)における水素量を比較するとそれぞれ 17×10^{15} cm^{-2} および 2×10^{15} cm^{-2} であり、MOD 試料中水素量は MOCVD 試料の 8.5 倍であった。これは表面の平坦さ、つまり試料表面積の違い（図 4-2-4-3 および図 4-2-4-4 を参照）を反映していると解釈できる。製法や保管の履歴の違いに関わらず、SBT 層中ではどちらもおよそ 1 at.%であり違いは

なかった。下地 Pt 電極中に 4-5 at%の水素が含まれていることは興味深い。

４－３　第４章のまとめと今後の研究課題

本章では、不揮発性メモリ材料として注目されているビスマス層状ペロブスカイト多結晶膜を有機金属分解法で製膜し、キャパシタを構成して強誘電体としての特性を確かめるとともに、イオンビームによる酸素、水素量の分析をはじめとする様々な分析を行った。比較参照のために MOCVD 法で製膜された膜を入手し、同様の分析を行った。その結果、次のような結果を得た。

（１）Cu-Kα線を用いた X 線回折について

- MOD 法で製膜された試料は、ビスマス層状ペロブスカイト構造が確認された。
- ビスマス結晶およびδ-Bi_2O_3層、蛍石相の存在に関しては積極的に支持されない。
- MOCVD 試料の XRD パターンにはぼやけたピークがいくつか見られたが、これは強誘電性ペロブスカイト型構造に由来するものではなく、常誘電相である蛍石型相あるいはパイロクロア相ではないかと思われる。

（２）強誘電特性について

- MOD 法で製膜された試料は、残留分極 $2P_r$=19.1[μC/cm^2]、抗電界 $2E_c$=103 [kV/cm]を示した。

（３）表面モルフォロジについて

- MOD 法で堆積された膜には結晶ファセットを持つ多結晶ビスマス層状ペロブスカイトの特徴が現れており、典型的なグレインサイズは 100 nm と見積もられた。また、空隙の多い、即ち表面積の大きい表面形態をしていた。
- MOCVD 試料は、密に詰まったファセットのない数十 nm 程度の枝を持つサンゴ状凝集体からなり、MOD 法で作成された試料に比べて平坦な表面が観

察された。

（4）イオンビームを用いた組成分析結果について

・ 膜表面からおよそ 100nm までの領域ではスペクトルのエッジの高さから求められるビスマス／タンタル比はほぼ 1 であった。これは原料溶液組成と異なっていた。
・ モデル計算スペクトルを実測値にフィッティングすることによって、Bi, Ta, Sr, O 各々の絶対量が Bi:(15.96±0.059)×10^{16}cm^{-2}、Ta:(15.64±0.067) ×10^{16}cm^{-2}、および Sr:(7.765±0.090) ×10^{16}cm^{-2}、O: (64.70±0.570)×10^{16} cm^{-2} と決定された。
・ SBT-Pt 界面領域ではスペクトルに単純なモデル計算で説明しきれない収量の増加が見られた。この収量の増加はそのエネルギー位置からビスマスかあるいはプラチナによるものであると推測され、ビスマスが下部 Pt 界面近傍で過剰になっていることが示唆された。
・ 核共鳴散乱を用いた感度増大法によって SBT 膜の表面側(およそ 0-100nm)と下部電極側(およそ 100-200nm)の酸素量が決められた。表面側における酸素量は(64.70±0.570)×10^{16} cm^{-2} であった。SBT 膜の電極側の酸素の共鳴高さは表面より下がるが、これはプローブが深い位置から散乱されることによって生じるエネルギーストラグリングであり、表面側と電極側でこの試料の酸素量に統計的な揺らぎ以上の差は見られなかった。
・ SBT-Pt 界面領域で酸素量の増加は確認できなかった。このことは Pt 界面付近に存在が示唆される Bi は酸化物として存在しているのではないということを意味する。また下部 Pt 電極内部では酸素は検出されなかった。

・ MOD および MOCVD で製膜された各試料中の水素の深さ分布が測定された。表面近傍(0-30nm)における水素量を比較するとそれぞれ 17×10^{15} cm^{-2} および 2×10^{15} cm^{-2} であり、MOD 試料は MOCVD 試料の 8.5 倍の表面水素を含んでいた。これは表面の平坦さ、つまり試料表面積の違い（図 4-2-4-3 および図 4-2-4-4 を参照）を反映していると解釈できる。
・ SBT 層中にはおよそ 1 at.%の水素が含まれ製法や保管履歴の違いに基づく変化は認められなかった。
・ 下地 Pt 電極中に 4-5 at%の水素が検出された。

以上のように本章で述べたイオンビーム分析の強誘電体試料分析への応用では、有機金属分解法によって強誘電体膜試料が作成され、照射ビーム径がグレインサイズより大きいために粒界偏析についての情報が得られないという制限はあるものの、本研究で構築された従来法より高感度な酸素の定量システムと水素測定システムを用いて、酸素量および水素量を初めとする各元素比率が測定され、製膜プロセスの改善につながるような有益な情報が得られるということが示された。

本章で述べた研究の発展方向は多岐にわたる。すぐにでもはじめられることは核共鳴を利用した炭素測定である。これは酸素測定手法の延長線上にある。定性的な結果しか得られていないため、実験結果として本文中で詳細に記述されていないが、有機原料を出発とする MOD 膜中の炭素測定が試みられ、MOD-SBT 膜中で共鳴炭素ピークが確認されている。MOD 法における膜中炭素はキャパシタの漏れ電流特性の悪化を招くとされ、強誘電体メモリプロセスの改善においても関心がもたれている話題である。

材料科学とその応用については言うまでもない。SBT や関連材料のメモリデバイス以外の応用についても圧電素子や光変調素子など幅広い応用が考えられる。PZT や SBT などのペロブスカイト類酸化物強誘電体の MOD 製膜法の開発には 1980 年代後半におけるビスマス系高温超伝導体 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+d}$ 等の高温超伝導セラミクスにおける研究開発の知識と経験とが生かされていると思われるが、逆に、SBT の製膜方法で何らかのブレークスルーが起きると、それは高温超伝導膜の製膜に応用できる可能性がある。超 LSI 製造プロセスに使用するには制御性に劣るため用いられないが、簡便安価な MOD 法やゾルーゲル法そのものの研究も興味深い。製膜された MOD 試料は空隙の多い構造であるが、これは有機成分が脱離する際の体積減少と、膜中に均一に生じた結晶核が同じように周囲から金属成分を取り込んで成長していく成長様式のためと思われる。融液からの結晶成長では結晶核の選択成長による結晶性の制御が可能である。たとえば大きい結晶粒を作るためには核生成の初期において Gibbs-Thomson 効果を利用し、臨界核より小さな核を溶かしながら昇温、冷却を繰り返すことで、結晶核を選択成長させることができる。逆に結晶核を導入することで微結晶を多数生成することもできる。固相成長である MOD 法、あるいはゾルーゲル法の

プロセスにおける結晶核導入や核の選択成長、結晶化アニール時の膜の温度勾配、RTA プロセスのプログラム、基板と前駆体液との間の濡れ性制御、前駆体溶液のコロイド化学といったようなテーマはそれ自身広い応用を持つ興味深いテーマである。

イオンビームと物質との相互作用という話題に限っていえば、RTA プロセスの代わりに、イオンビームによる局所加熱によって前駆体膜中に結晶核を導入して結晶成長を制御できるかどうかということに興味がある。イオンビームによる局所加熱では、透過力の高い高エネルギーイオンの飛跡に沿って垂直深く局所加熱を行うことが出来る。この特性は紫外線や電子線などとは異なる高エネルギーイオン固有の性質である。イオンビームの試料法線に対する入射角を制御することによって前駆体膜中のイオンの飛跡の下地に対する角度を変化させたり、照射密度を変化させるなどによって、配向や結晶粒が制御できないだろうかということを引き続き考えてみたい。

第４章の参考文献

[1] 中 重治,早川 茂 (編), 「電子材料セラミクス」, オーム社, 東京, (1986)

[2] 塩嵜 忠, 阿部 東彦, 武田 英次, 津屋 英樹 (編),「強誘電体薄膜メモリ」,サイエンスフォーラム, 東京, (1995).

[3] 塩嵜 忠, 宮坂 洋一, 望月 博, 崎山 恵三(編),「強誘電体メモリ先端プロセス」, サイエンスフォーラム, 東京, (1999).

[4] D. J. Taylor(ed.), "*Ferroelectric film devices*", Academic Press, San Diego ; London ; Tokyo,(2000).

[5] "*DIRECTIVE 2002/95/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment*", Official Journal of the European Union, 13 February (2003).

[6] "*DIRECTIVE 2002/96/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 27 January 2003 on waste electrical and electronic equipment (WEEE)*", Official Journal of the European Union, 13 February (2003).

[7] T. Mihara, H. Watanabe, C. A. Paz de Araujo, J. Cuchiaro, M. Scott, and L. D. McMillan, "*Feasibility for Memory Devices and Electrical Characterization of Newly Developed Fatigue-Free Capacitors*", Proc. 4th Int. Symposium on Integrated Ferroelectrics, Montrey, pp. 137-157(1992).

[8] S. Lai, "*Nonvolatile MemoryTechnologies: A Look into the Future*", presentation at the 10th

Korean conference on semiconductors, Feb. 27, 2003.
ftp://download.intel.com/research/silicon/Stefan_Korea_022703.pdf

[9] 「FRAMガイドブック第3版」富士通株式会社電子デバイス事業推進本部, 東京, (2001).

[10] M.Weiser, "*Some Computer Science Issues in Ubiquitous Computing*", Communications of the ACM, Vol. 36 (1993), 74.

[11] R. J. T. Morris and B. J. Truskowski, *"The evolution of storage systems"*, IBM systems journal, Vol. 42 (2003), 205.

[12] K. Kushida-Abdelghafar, H. Miki, K. Torii and Y. Fujisaki, Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 3188.

[13] Y. Shimamoto, K. Kushida-Abdelghafar, H. Miki and Y. Fujisaki. Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 3096.

[14] K. Niwa, Y. Kotaka, M. Tomotani , H. Ashida , Y. Goto and S. Otani, Acta Mater. 48 (2000) 4755.

[15] H. Watanabe, T. Mihara, H. Yoshimori and C. A. Paz de Araujo, Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) 5240.

[16] H. Watanabe, C. A. Paz de Araujo , H. Yoshimori, M. C. Scott, T. Mihara, J. D. Cuchiaro, and L. D. McMillan, U.S. Pat. No. 5,434,102.

[17]C. A. Paz de Araujo, J. D. Cuchiaro and M. C. Scott, WO 93/12538 1993

[18] J. R. Tesmer and M. Nastashi eds. HANDBOOK OF MODERN ION BEAM MATERIALS ANALYSIS, Materials Research Society, Pittsburgh, 1995.

[19] L.R. Doolittle: Nucl. Inst. Meth. B 9 (1985) 344.

[20] J. F. Ziegler, J. P. Biersack and U. Littmark, The Stopping and Range of Ions in Solids, Pergamon Press, New York, 1985.

[21] J. Tirira, Y. Serruys, and P. Trocellier, Forward recoil spectrometry : applications to hydrogen determination in solids, Plenum Press, New York, 1996.

[22] J. Leavitt, L. McIntyre, Jr., M. Ashbaugh, J. Oder, Z. Lin and B. Dezfouly-Arjomandy, Nucl. Inst. Meth. B 44 (1990) 260.

[23] K. Saito, M. Mitsuya, N. Nukaga, I. Yamaji, T. Akai and H. Funakubo, Jpn. J. Appl. Phys. 39 (2000) 5489.

[24] T. Ami, K. Horonaka, C. Isobe, N. Nagel, M. Sugiyama, Y. Ikeda, K. Watanabe, A. Machida, K. Miura and M. Tanaka, Proc. Mater. Res. Soc. Symp. 415 (1996) 195.

[25] M. A. Rodriguez, T. J. Boyle, B. A. Hernandez, C. D. Buchheit and M. O. Eatough, J. Mater. Res. 11 (1996) 2282.

[26] A. D. Rae, J. G. Thompson and R. L. Withers, Acta Crystallogr. B48 (1992) 418.

第５章　非導電性高分子材料であるポリイミド樹脂の照射損傷機構研究への応用

本研究で構築された水素定量システムでは、水素定量と RBS による重元素定量とを同時に行うことができる。これを利用するとプローブイオン照射による試料表面近傍の動的な組成変化の測定が可能となる。本研究では水素分析技術の直接的な応用として、高エネルギーイオンビーム照射に伴う局所加熱を利用した高分子材料の分解について基本的なデータを得ることを目的に、MeV 領域の高エネルギー軽イオン照射に対してポリイミド樹脂の組成がどのように変化するかを調べた。本章ではこの応用研究で得られた知見を記述する。

５－１　高エネルギーイオンと高分子材料との相互作用

放射線照射にともなう高分子材料の光学的、機械的、電気的性質の変化は、宇宙空間や原子炉周辺など放射線に晒される過酷な環境で用いられる材料を開発するために研究されてきた。一方、民生用機器に用いられる材料のイオンビーム分析においても、エンジニアリングプラスチックと呼ばれるような高機能高分子材料の応用の広がりに従って有機高分子層を持つような試料の分析を求められることが増加してきている。

金属や半導体試料に対してはしばしば非破壊分析に分類されるイオンビーム分析であるが、高分子試料に関してはこれは当てはまらない。その理由は、高分子材料が高エネルギーイオンの照射をきっかけとして非可逆的な化学変化を起こしてしまうためである。これは紙に火をつけたとき燃焼反応が独りでに進行していくのと似ている。イオン照射はイオンの飛跡に沿った局所短時間加熱であると捉える事もできる。

不純物金属イオンなどの同定を目的として、高分子材料であるポリエチレン、PET (polyethylene terephtalate)樹脂、ポリイミド樹脂などのイオンビーム分析を行うと、着色、収縮、脆化といった外見上の明白な変化が観察される。分析スペクトルの観点からは、照射量の増加に伴って単位照射量あたりの水素収量が減少していくことがしばしば観察される。

MeV 領域のプローブイオン照射によって生じる高分子材料のこれらの変化は、

高分子鎖の切断、隣接高分子間の架橋、分解とガス放出という観点から理解されるようになってきた（表 5-1-1）。[1-5]

表 5-1-1　有機高分子試料への高エネルギーイオン照射による影響

高分子材料に引き起こされる変化	着色 収縮 脆化 電気伝導性の変化 親水性の変化
高分子材料に引き起こされる変化の内容	高分子鎖の切断 隣接分子間の架橋 分解と分解ガス放出

高エネルギーイオンと被照射材料との間のエネルギーの直接的な受け渡しの経路には２種類ある（表 5-1-2）。

表 5-1-2　高エネルギーイオンから試料へのエネルギー移譲機構

電子励起	化学結合の開裂 ラジカル連鎖反応
原子核叩き出し	化学結合の開裂 衝突カスケード ラジカル連鎖反応

第１のものはプローブイオンが試料中の電子を励起する機構でプローブイオンのエネルギーが高い（およそ 100keV を目安にして）表面近傍の領域で支配的な機構である。電子が励起されることによって、化学結合が壊れ、反応性に富むラジカルが生成されることがある。生成されたラジカルは連鎖的な化学反応を起こし、材料の巨視的な性質の変化を引き起こす。

第２のエネルギー受け渡し機構は試料構成原子核－プローブイオン間の弾性衝突であり、プローブイオンのエネルギーが 100keV より低い、一般に試料の深い位置で支配的な機構である。 プローブイオンとのクーロン反発力によって最初の位置から叩き出された原子核はさらに近辺の原子核を叩き出すことによっ

て、「衝突カスケード」と呼ばれる一連の叩き出しの連鎖を引き起こしてダメージ領域を形成し、材料の性質に大きな影響を与えることになる。高分子からの原子核叩き出しによってもちろん化学結合は壊れると考えられるから、衝突カスケードとは別に、化学ラジカル連鎖反応が起こる可能性もある。

第 1 の機構、すなわち電子励起によってラジカル連鎖反応を引き起こすことはイオン照射だけでなく UV 光や電子ビーム照射でも起こりうると考えられるが、核の連鎖的な叩き出しはイオンビーム照射に特有の機構であると考えられる。

MeV 領域の高エネルギーイオンをポリエチレンやポリイミドのような有機高分子試料の表面に垂直に照射すると、試料表面付近の浅い領域では、入射イオンは試料構成高分子中の電子にエネルギーを与えてその結合を切る。その結果、不対電子を持つ反応性に富むラジカルが生成され、このラジカルが近隣の分子と反応を起こすことによって架橋反応や主鎖の切断のような現象が連鎖的に生じ、分解生成物が生成される[1]。入射イオンのエネルギーが化学結合のエネルギーに比べて非常に高いので、高分子材料中の結合の切断はランダムに起こるように思われるが、切断後の修復のされやすさに差があるために観測される結合の切れやすさには選択性があることが知られている。一次イオン照射後の一連の化学反応は入射イオンの飛跡に沿った狭い領域で起こり、いわゆるイオントラックが形成される。反応性に富むラジカルを含むイオントラックは照射後空気中の酸素などと反応してさらに「熟成された(matured)」イオントラックへと変化していく[2]。また、反応性に富む水素ラジカルのようなものは、近隣から水素原子を引き抜いて水素分子 H_2 を形成するほかに、連鎖反応の過程で生じる不対電子を持つ炭素や窒素とも結合してその位置に固定されるであろう。ガラス転移点以下の試料中では試料中の分子の運動が制限されているため入射イオンによって生成されたラジカルの寿命は温度にもよるが一般に長く、試料中に何週間も未反応のままトラップされていることが知られている。このようなラジカルは可視光を吸収するために過渡的な色変化の原因の一つと考えられている。実際にカプトンに 1 MeV のヘリウムイオンを照射すると照射痕が黒褐色に着色するが、試料を常温大気中で保存した場合、この着色は時間の変化と共に薄くなることが観察される。

UV 光や X 線の照射と異なり、イオン照射では核反跳による原子核の叩き出しが起こることが特徴的である。電子励起では切れた結合が修復されることがあ

るが、核反跳の場合、切れた結合を修復しようとしても相手がいなくなってしまうのであるから電子励起によるラジカル反応の進行とはまた別の架橋・分解反応が起こりうる。

このように、高分子材料と高エネルギーイオンとの相互作用の概念については確立されて来たのであるが、特定の高分子材料がさまざまなエネルギーのさまざまなイオン照射によってどのように変化するかということについてはまだわからないことが多く、個別に研究をする必要がある。本章では耐熱耐放射線ポリイミド樹脂として知られるカプトン（H 型）の MeV 領域のプローブイオン照射による変化について記述する。

５－２　PMDA-ODA ポリイミド（カプトンーH 型）樹脂のイオンビーム応答に関してこれまでに報告されている知見

ポリイミド樹脂は耐溶剤、耐熱、絶縁、低誘電率材料としてベーキングの必要な真空槽内部品、人工衛星の表面保護フィルム等に幅広く用いられている。

特に電子工業用途としては、その耐熱性、絶縁性と誘電率の低さを活かしてフレキシブル基板、LSI のパッケージ、液晶ディスプレイの液晶配向膜等に使われている。

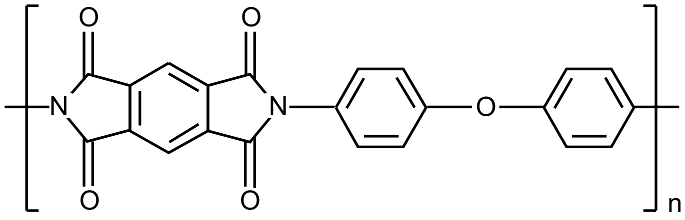


図 5-2-1　$C_{22}H_{10}N_2O_5$ で表されるカプトン H 型の単位構造

カプトン（H 型、東レーデュポン）[6]はそのなかでも最もよく使われているものの一つである。図 5-2-1 に $C_{22}H_{10}N_2O_5$ で表されるカプトン H 型の単位構造を示す。カプトン H 型はピロメリット酸二無水物と 4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとが重合したものであり、これらモノマーの慣用名の頭文字をとって PMDA(Pyromellitic Dianhydride)-ODA（4,4'-Oxydianiline）ポリイミドと呼ばれる。

カプトン樹脂のイオンビーム照射の効果に関する研究がこれまでにいくつか

報告されている。それらは主に着色機構、分解機構、表面硬化応用およびイオントラックエッチングに着目したものである。

70 MeV 炭素イオンの照射報告を除いたほとんどの実験は、100keV－200keV の重イオンを用いた報告である。これらの実験では電子励起の効果と核の叩き出しの効果とが試料表面近傍で同程度の強さになっている。

Fink ら[13]はイオンビーム照射後の光学吸収を調べ、高分子材料の光学応答の変化にはイオンビーム照射特有の核反跳による原子変位が重要な役割を果たしているのではないかと提案した。Davenas ら[2]は 150 keV の N^+イオンを照射し、光学吸収の変化を調べ、カプトン膜が着色する主要な原因は電子励起によって引き起こされる化学変化によるものであると Fink 達と逆の結果を提出した。高分子の光学応答の変化については現在のところ決定的な答えは出ておらず、浅い領域に形成されるイオントラックの物理、化学、電気的性質と深い領域に生成されるダメージ領域の性質の両方、および、両者の間で起こる輸送現象についての立体的な研究の進展が望まれる。分解産物については Hnatowicz 達[3]はカプトン膜に 200keV の Ar^+ イオンを照射し、表面近傍における酸素と水素の減少が電子によるエネルギー損失に比例していると報告している。また Lewis と Lee[5]はカプトン膜に 200keV の Si イオンを照射し、照射中に放出されるガスの質量分析を行い、分解産物として放出される気体状物質の主成分は CO、H_2、および CO_2 であると報告している。これはカプトンを閉鎖真空中において 540 度で 2 時間蒸し焼き（pyrolysis）にしたときの結果[7]と似通っている。化学反応機構については明らかでないが、窒素原子は分子量の大きなフラグメント中のアミノ基、フタルイミド基などとして残り[5][7]、窒素分子、アンモニアやシアン化水素など低分子量の気体として放出されにくい傾向があるといわれている。Virk らはイオン照射による電子励起の効果を際立たせるため、70MeV と非常に高いエネルギー領域で $^{12}C^{+5}$ イオンをカプトン自立膜（75 μm）に透過的に照射し、紫外－可視領域の光学吸収の測定を試みている。

本研究では、これら中エネルギー重イオンでの結果と高エネルギー重イオン照射の結果を踏まえて、高エネルギー軽イオンの照射に伴うカプトン樹脂の動的な組成変化についての知見を得ることを目的に 1MeV-3.4MeV のエネルギーを持つヘリウムイオンを用いた実験が行われた。このエネルギー帯では照射イオンと試料中の電子との相互作用が試料表面近傍で支配的となる。第 4 章で構築

した水素測定システムを同時 RBS 配置で用い、プローブイオン自身による照射損傷を調べることによって、イオン照射による動的な組成変化を直接知ることができるという利点がある。

５－３　核叩き出しと衝突カスケード過程による損傷の見積もり

高分子試料に高エネルギーイオンを照射した場合の、２つのエネルギー移譲機構のうち、原子核の直接叩き出しとそれに伴って起こる衝突カスケード過程については半導体材料へのイオンインプランテーション解析のために開発された計算プログラムを応用しておおまかな見積もりを出すことができる。本節では SRIM-2003（古いプログラムは TRIM と呼ばれていた）を用いた核反跳ダメージの見積もりについて述べる。

カプトン-H 型樹脂は $C_{22}H_{10}N_2O_5$ で表される単位構造を持つポリイミド樹脂である。 その密度の公称値は 1.42 g/cm^3 (8.73×10^{22} atoms/cm^3) [6] であり、1.5 MeV He^+ イオンの投影飛程は およそ 6.1 μm と見積もられる。カプトン試料に He^+イオンを照射した場合に、原子核の直接叩き出し とそれに伴って引き起こされる衝突カスケード過程によって動かされる原子核数の SRIM モンテカルロシミュレーションによる見積もりを図 5-3-1 に示す。

計算パラメータは、試料法線に対する入射角 85°、 1.5 MeV He^+ イオン照射、照射イオン数 10000 個である。図中点線で示されているのはプローブイオンの静止深さであり、570nm 近傍にピークをもつ分布となっている。分布は入射側に長いテールを持つ非対称な分布であるので平均値はピーク値よりも浅いところになる。カプトン単位構造中に打ち込まれるプローブ数のピーク値はおよそ 0.025 個であり、カプトンの単位構造 40 単位あたり 1 個である。試料の受けるダメージについては、カプトン単位構造を構成する 39 個の原子のうち、衝突カスケードによって叩き出される原子核の数は 480nm においておよそ 3 個である。実際には核反跳過程で分子中の原子が弾き飛ばされるとき、化学反応によるダメージが加わると考えられるので 200nm から 800nm 程度にわたる深さではカプトン骨格が受けるダメージはさらに大きくなると推測される。一方、イオンビーム分析で反跳水素が検出できる表面から 150nm までの領域における原子変位密度は 1 個未満であり、表面に近づくほど減少することがわかる。後にみるように水素減少量の深さ分布の振る舞いはこれとは異なっているので、表面近傍

におけるカプトンの損傷には電子励起機構が大きくかかわっているように思われる。

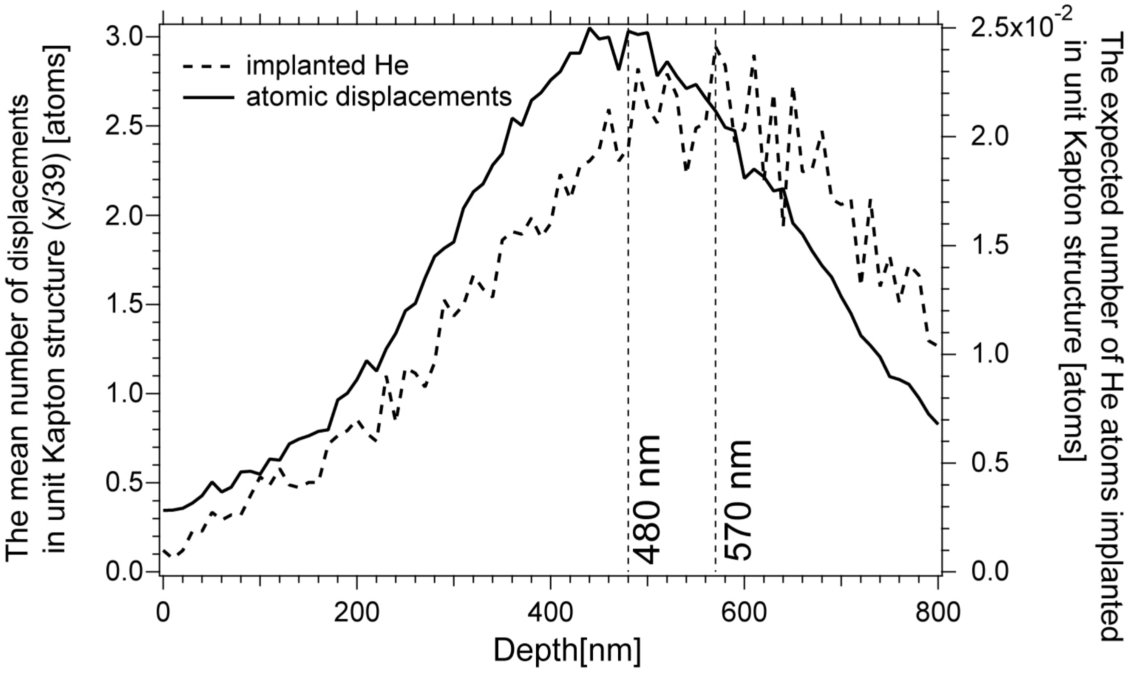


図 5-3-1　核叩き出しによる平均原子変位密度の見積もり

計算には SRIM-2003 [7]コードが用いられた。計算条件は試料法線に対する入射角 85°、1.5 MeV He^+ イオン、入射イオン数 10000 個である。図の横軸は表面からの深さ、縦軸は左側がカプトン単位構造あたりの原子変位数であり、右側はカプトン単位構造あたりのプローブ導入数である。

５－４　1.5MeV He^+イオンプローブ照射実験

本節ではカプトン試料に高エネルギー軽イオンを照射し、表面近傍の組成変化を動的に測定する実験とその結果について述べる。イオン照射によって試料内部に生成された気体状の分解産物が試料表面から放出されるのに伴う試料表面近傍領域の組成変化を動的に測定することが目的である。これまでに報告されている研究では、試料に変化を引き起こすための照射イオンと、引き起こされた変化を測定するためのプローブイオンとに別々のイオン種やエネルギーが用いられていたが、本研究ではプローブイオンそのものによる損傷の動的な変化を RBS/ERD 同時分析によって測定する。この方法の利点は、試料の動的な変化をより正確に測定することができるということであり、短所は、反射型配置

で水素を取るために入射角などの条件が限られることやプローブが打ち込まれる深さ近傍で起こる深い位置での核反跳ダメージについての情報を得るためにはこれまでと同様別のイオン照射を必要とする点である。

50 μ m厚のカプトン膜（カプトン 200H）は東レーデュポン社から入手した。入手した試料をおよそ 1cm × 4cm のリボン状にカットし､測定用の試料とした。測定まで試料は室温で紙製の封筒中に保管されていた。測定に当たって特別な洗浄やアニールなどの前処理は行わず、そのまま試料として用いられた。試料はアルミ製の試料台に電子顕微鏡観察用の導電性テープを用いて固定された。

プローブイオン照射中の炭素、酸素、窒素、および水素量の変化を測定するために、ラザフォード後方散乱法(RBS)と水素スペクトルを得るための弾性反跳散乱法（ERD）とが組み合わせて用いられた。測定系の主要部を図 5-4-1(a)および 5-4-1(b)に示す。

照射カプトン試料(b) は真空槽内に設置された試料台ゴニオメータ上に配置された。真空槽はターボ分子ポンプと回転ポンプによった恒常的な排気が行われ、測定を通じて真空槽内の圧力は 1×10^{-4} [Pa] より良い真空に保たれていた。1MeV-3.4MeV のエネルギーをもつ $^{4}He^{+}$ イオンビームが試料に照射された。プローブビームはタンデム加速器によって加速され、コリメータを用いて平行化された。照射ビームのエネルギー分布は RMS 値が 1keV 程度の幅の狭いガウス分布である。円形コリメータの試料側の開口径は 0.5mm であった。試料法線にそって入射した場合の照射スポット径は 0.5mm より広がっており、0.7mm と見積もられた。試料法線に対する入射角が 85 度のとき、試料表面で照射スポットは 0.7 mm × 8 mm の楕円になる。したがって、$^{4}He^{+}$ のドーズ量 1μC は 1.4×10^{14} cm^{-2} に相当する。プローブビーム電流は 2.5nA 程度であった。したがって 1.522MeV のプローブイオンによって表面照射スポットを通じて試料に注入されるエネルギーは $0.1W/cm^{2}$ 未満となる。RBS 法によって後方散乱プローブを検出するためのシリコン表面障壁検出器（SSBD: Si surface barrier detector) が 169°の位置に置かれており、ERD 法によって水素を検出するための SSBD(d)が 15° の位置に設置されている。水素用の検出器(d)と試料(b)との間には前方散乱プローブを選択的に吸収するためのアルミ箔(e) が置かれている。1.522 MeV のプローブイオンにたいして 5.0 μm (3.0×10^{19} cm^{-2})厚の圧延アルミ箔が用いられた。

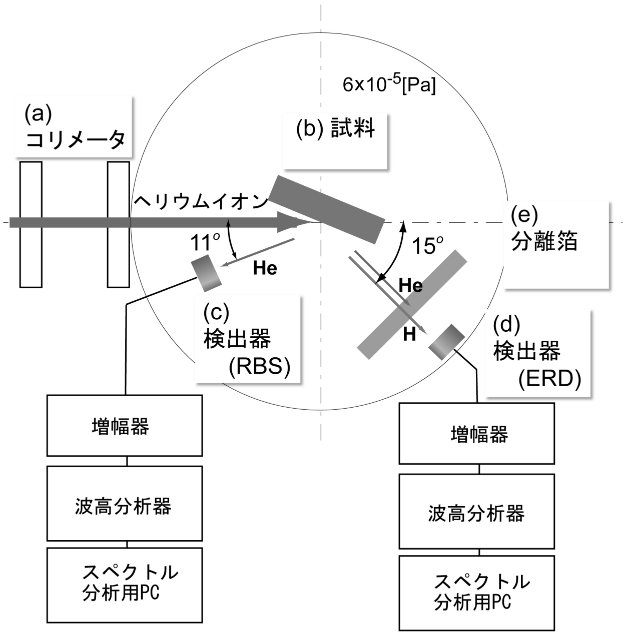


図 5-4-1(a)　イオンビーム照射実験系の主要部

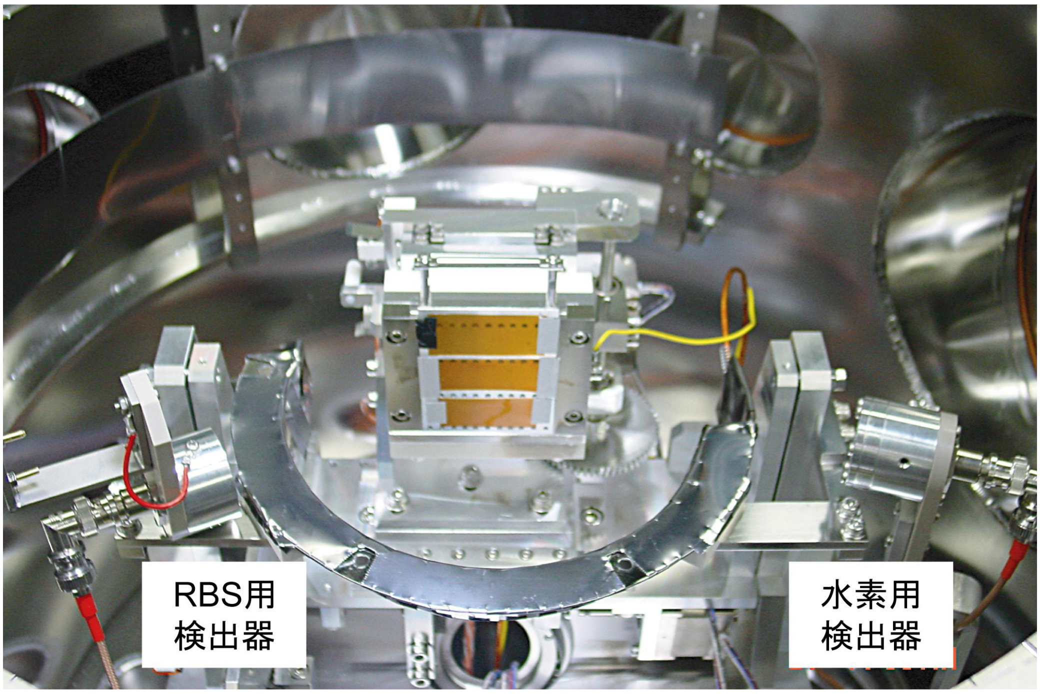


図 5-4-1(b)　イオンビーム照射実験系の主要部写真

中央褐色のリボンがカプトン試料。プローブビームは左側から入射する。前方散乱プローブ吸収箔は水素用検出器の直前に配置されている。
（２次電子サプレッサ電極をはずして撮影）

測定で得られた RBS/ERD スペクトルは RUMP [9] および SRIM [10]を用いて組成プロファイルに変換された。水素の 1.5MeV $^{4}He^{+}$ イオンに対する反跳断面積はラザフォードの値よりも大きくなるが、この効果を正しく取り入れるために Tirira *et al.* [9]による補正が用いられた。

RBS/ERD 同時測定によって得られた RBS スペクトルと ERD スペクトルの例を図 5-4-2 および図 5-4-3 に示す。図 5-4-2 は 1.5 MeV $^{4}He^{+}$ イオンを入射角 85 度、照射フルーエンス 1.4×10^{14} cm^{-2} でカプトン H 型試料に照射し、散乱角 169 度に置かれた検出器で後方散乱粒子を検出することによって得られたスペクトルである。カプトンの公称組成 $C_{22}H_{10}N_2O_5$ に少量の不純物（フッ素、リン、カルシウム、鉄）を添加することでスペクトルをよく説明することができる。不純物の信号が低エネルギー側まで伸びていることから、これは表面コンタミネーションというよりは膜中に均一に分布しているものと解釈できる。深い位置の酸素信号を窒素や炭素と分離することができないために、この同時 ERD/RBS 測定条件では酸素の測定可能深さは約 30nm 程度までとなる。

図 5-4-3 に図 5-4-2 と同時に測定された水素スペクトルを示す。入射イオン種やエネルギーは図 5-4-2 の場合と同じであり、反跳角 15 度の位置におかれた検出器で 5μm のアルミ吸収箔を用いて得られたものである。図示された 2 つの水素スペクトルは、照射フルーエンスは等しく 0.14×10^{15} cm^{-2} であるが、累積照射量が異なっている。一方は未照射の試料に対してプローブイオンを 0.14×10^{15} cm^{-2} 照射することによって得られた水素スペクトル（低照射量スペクトルとよぶことにする。）であり、もう一方は、2.66×10^{15} cm^{-2} 照射した後、さらに続けて同じ照射スポットにおいて 0.14×10^{15} cm^{-2} 照射した場合に得られた水素スペクトル（高照射量スペクトルと呼ぶことにする）である。高照射量スペクトルの場合には試料表面から 30-150nm の領域において水素がほぼ一様に低照射量スペクトルの値の半分に減少していることがわかる。表面に最も近い領域(0-30nm)では初期値の 70%を超える水素減少が見られた。なお、スペクトルの 300keV 以下の領域で収量が増大するのは、Al 箔で吸収しきれなかった前方散乱プローブが重畳しているためである。高照射量のスペクトルにおいて前方散乱プローブの寄与も減少するのは、表面酸素の減少の反映であると推測される。

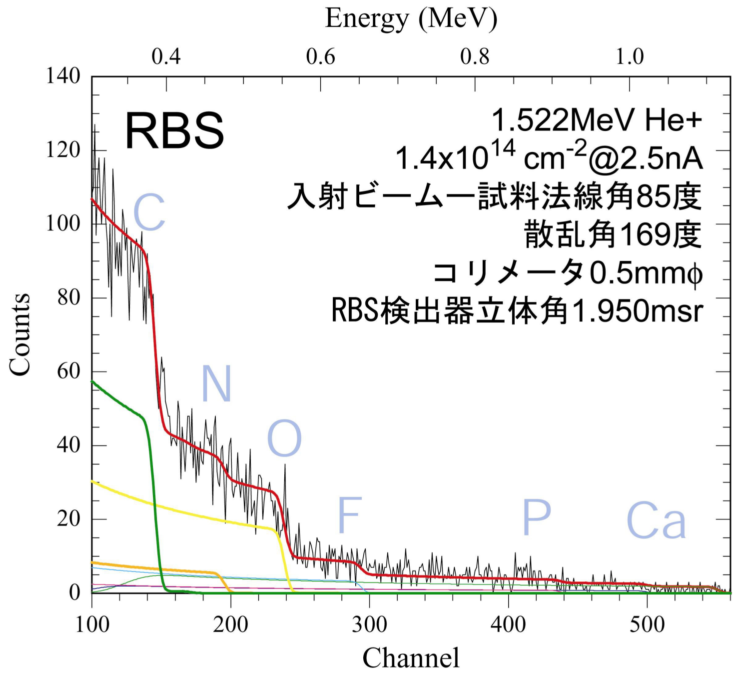


図 5-4-2 最低照射量における RBS スペクトル

1.5 MeV $^{4}He^{+}$ イオンを入射角 85 度でカプトン H 型試料に照射した場合の後方散乱スペクトルを照射フルーエンス 1.4×10^{14} cm^{-2} の場合について示す。カプトンの公称組成に少量の無機不純物を添加することでスペクトルをよく説明することができる

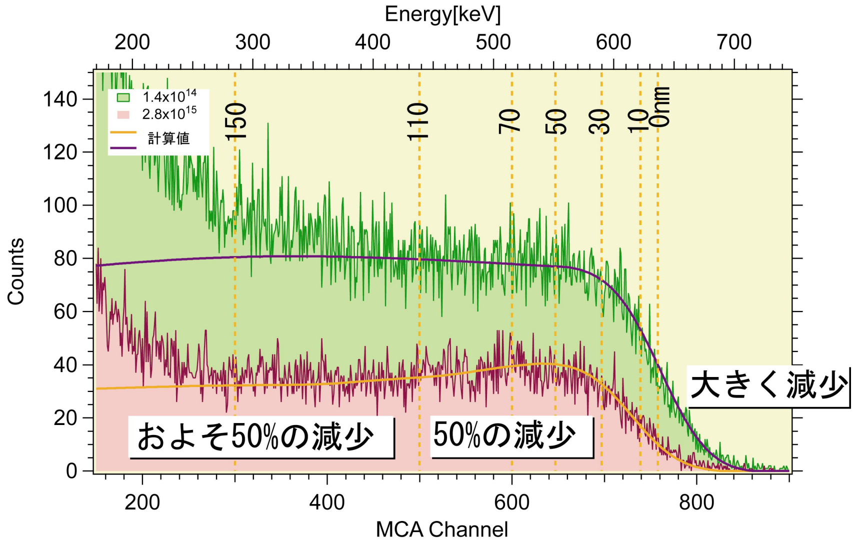


図 5-4-3　ERD 法による水素スペクトルのプローブイオン照射量に伴う変化

図示された 2 つの水素スペクトルは、照射フルーエンスは等しく 0.14×10^{15} cm^{-2} であるが、累積照射量が異なっている。一方は未照射の試料に対してプローブイオンを 0.14×10^{15} cm^{-2} 照射することによって得られたスペクトル（低照射量スペクトル）であり、もう一方は、同じ照射スポットにおいて 2.66×10^{15} cm^{-2} 照射した後、さらに続けて 0.14×10^{15} cm^{-2} 照射した場合に得られたスペクトル（高照射量スペクトル）である。30-150nm の領域において水素がほぼ一様に初期値の半分に減少していることがわかる。

５－５　プローブイオン照射に伴って生じるポリイミド試料表面近傍からの酸素および水素の減少

図 5-5-1 にカプトン試料中の水素の深さ分布のプローブイオン照射量に伴う変化を示す。1.5 MeV He^{+} イオンをプローブとして 1.4×10^{14} cm^{-2} から 2.8×10^{15} cm^{-2} まで 1.4×10^{14} cm^{-2} ステップで照射フルーエンスを変化させた。水素量は表面からの深さ 0-30nm,30-60nm,60-90nm,90-120nm,120-150nm の区間の平均値として弾性反跳散乱スペクトルから計算された。ここで水素量を測定された表面から150nm までの領域では、核の叩き出しではなく電子励起によるエネルギー移譲機構が支配的である。水素量は炭素量に対する比として表されており、最低照射フルーエンスである 1.4×10^{14} cm^{-2} の場合の初期比を C:H=10/22=0.45 と仮定した。照射量の増加と共に、試料中の水素量は単調に減少していき、1.8×10^{15} cm^{-2} になると減少が止まり、見かけの水素量は一定値になる。2.8×10^{15} cm^{-2} の照射フルーエンスに対して、30-150nm の領域において水素がほぼ一様に初期値の半分に減少していることがわかる。表面に最も近い領域（0-30nm）では非常に大きな水素減少が見られる。表面で大きな水素減少が観察された理由として次の 2 種類が考えられる。第１の仮説は、水素を含んだ表面コンタミネーション層の影響で、表面に吸着水や低分子量の炭化水素など水素を含んだ化合物があり、初期量を実際より少なく見積もっているために相対的に水素量が多く減少したように見えるというものであり、第２の仮説は、照射中イオントラックに沿ってより深い位置から高真空である表面に向かって水素の定常的な拡散流があって、表面が拡散水素の吸い込み口になっているからというものである。後述するように、表面酸素量も高照射量側で一旦減少した後にわずかの増加が見られることから、より深い位置で生成された移動度の高い分子が表面へむかって拡散するという描像はもっともらしいと思われるけれども、これについて確定的な説明をするにはさらに研究が必要である。このように表面から深い位置までほぼ一様で大きな水素減少という結果は100keV前後の中エネルギー重イオン照射によって得られている結果と類似している[2,3,5]

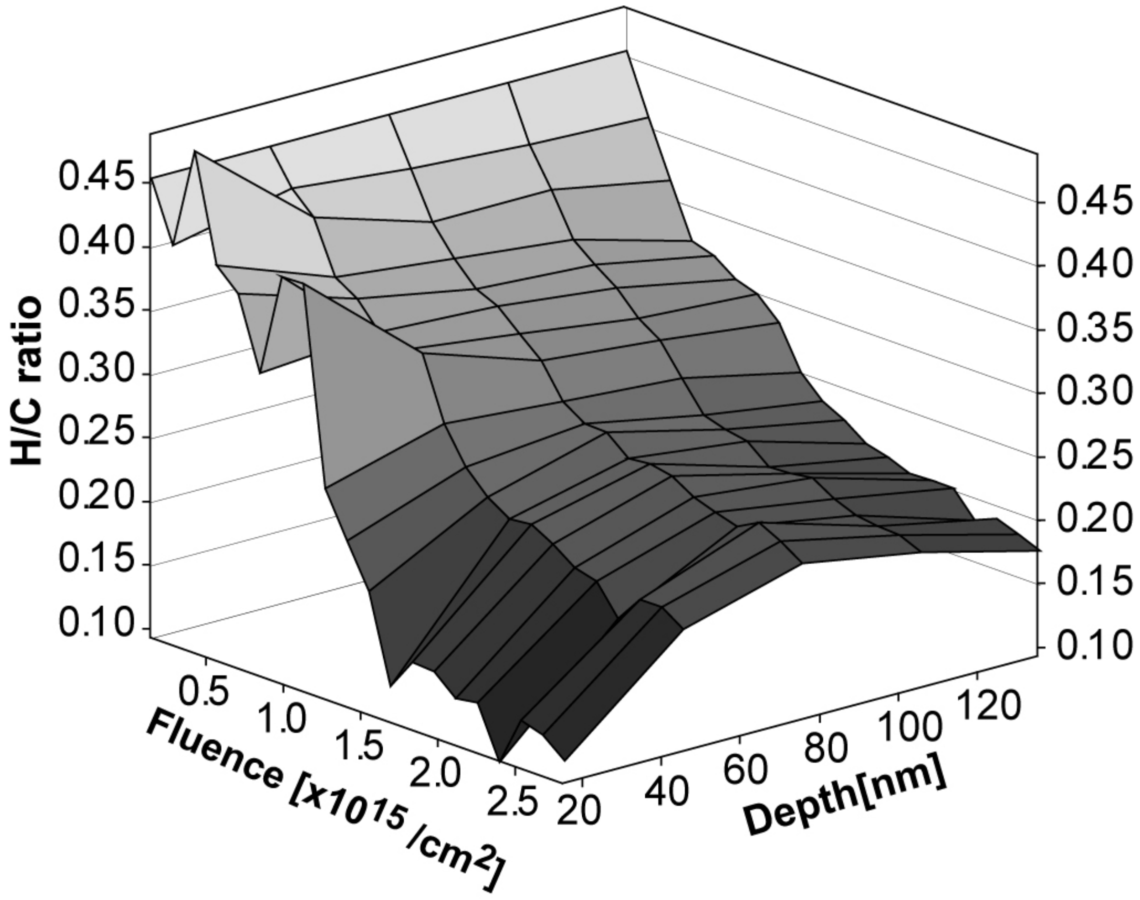


図 5-5-1　カプトン試料中の水素の深さ分布のプローブイオン照射量に伴う変化

図 5-5-2 に、プローブイオン照射に伴って生じるカプトン H 型試料表面近傍領域(0-30nm)中の酸素量の変化を同じ深さ領域の水素量の変化と重ねて示す。データは図 5-5-1 に表示した水素分布変化測定と同時に後方散乱法で測定されたものであり、従って照射条件は同じである。すなわち 1.5 MeV He^+ イオンをプローブとして 1.4×10^{14} cm^{-2} から 2.8×10^{15} cm^{-2} まで 1.4×10^{14} cm^{-2} ステップで照射フルーエンスを変化させて得られたデータである。酸素量は水素量と同様に炭素量に対する比として表されており、最低照射フルーエンスである 1.4×10^{14} cm^{-2} の場合の初期比を O:C=5/22=0.23 として RBS スペクトルはよく説明できる（図 5-4-2）。表面近傍の酸素量は水素量と同様に照射量 1.8×10^{15} cm^{-2} までは直線的に減少し、その後減少が鈍り、わずかに増加するもののほぼ定常的な振る舞いを示す。この表面近傍領域(0-30nm)において酸素比は初期値に比べて 26％減少する。

この実験で観察された酸素量の減少は、中エネルギーの重イオン照射による結果[3, 5]と比べると小さい。酸素量の減少は独立な検出器で測定した水素量の

減少と強い相関が見られる。これは真の相関で、炭素量の変化を介した見かけの相関ではない。単位照射フルーエンスあたりの酸素減少と水素減少の比は水素減少:酸素減少＝14:3 と計算できる。 高照射フルーエンス領域において一旦減少した酸素量がわずかながら回復することから、酸素を含んだ移動度の大きい分子やイオンが試料の深い位置から拡散によって移動してくるのではないかと思われる。

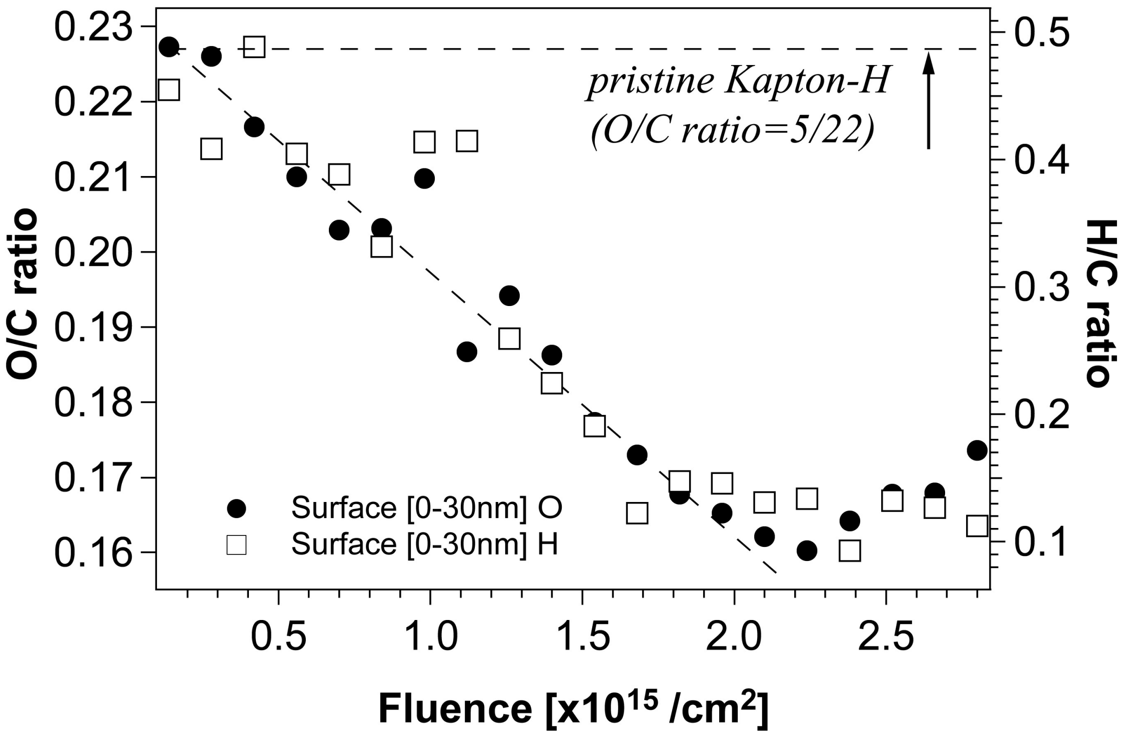


図 5-5-2　カプトン試料表面近傍領域(0-30nm)中の酸素量のプローブイオン照射量に伴う変化

図 5-5-1 に表示した水素データと同時に後方散乱法で測定されたものである。同じ深さ領域の水素量の変化も同時に示す。

５－６　高エネルギーイオンプローブ照射によるＸ線回折パターンの変化

ポリイミド樹脂試料に対しては無機多結晶試料で頻繁に行われる広角 X 線回折測定はあまり行われない。その理由の一つは、アモルファス成分の寄与による背景信号（アモルファスハロー）や半結晶的な秩序構造によって生じるそれほど先鋭でないピークからなるスペクトルの意味を定量的に解釈するのが容易ではないからであると思われる。しかし Virk[4]は、ポリイミドに 70MeV の炭素イオンを照射し、X 線回折パターンを測定してパターンの変化を論じている。本節では Virk にならい、高エネルギーイオンプローブ照射量の変化をパラメータとして X 線回折パターンの変化を論じてみたい。

図 5-6-1 に 1.5 MeV $^{4}He^{+}$ 照射によるカプトン H 型試料の X 線回折パターンの変化を示す。照射面積を確保するために円形コリメータの試料側を開放して試料に照射した。入射角は試料法線に平行の垂直入射で、スポット径は 8mm である。RBS/ERD 実験と入射角が違う理由は、入射角を大きくするとビーム照射面積が大きくなり(8 mm×90 mm の楕円)、ビームが試料台の大きさに収まらないために、照射量が正しく定量できなくなってしまうからである。図中それぞれ(A)未照射, (B) 2×10^{14} cm^{-2}, (C) 5×10^{14} cm^{-2}, および(D) 1×1015 cm^{-2}　の照射フルーエンスに対応している。

X 線回折パターンには 14° (d=6.3 Å), 22° (d=4.1 Å) および 26° (d=3.4 Å)の位置にピークが見られカプトン試料には微視的な長距離秩序構造があることが解る。これら３つのピークを複合ピークではなく単一のピークと仮定し、アモルファスハロー成分を引いた残りのピークについてガウス関数で最小２乗フィットを行い、ピーク位置と FWHM 幅とを決定した。

このピークについて Virk によって報告されているのと同様に、「平均微結晶サイズ」 L を計算すると表 5-6-1 のようになる。

L の値は未照射試料の 26°近傍のピークについては 41.9 Å, (B)51.0 Å, (C)45.8 Å (D)49.8 Å と求められた。この値は 70 MeV 炭素イオン照射に関して測定された結果 [4]とほぼ同様の結果が得られた。

X 線回折スペクトルは 2 つの部分の寄与からなる。

(I)アモルファス成分による幅広いバックグラウンド

(II)結晶性秩序をもつ成分によるピーク

イオンビーム照射に伴って秩序化と無秩序化の相反する過程が同時に起こりうる。電子励起による隣接分子鎖間の架橋は秩序化過程であり、衝突カスケードによるダメージ領域の形成は無秩序化過程である。単純な考えでは、架橋反応は、電子励起によるエネルギーの授受が主役となる 200nm より浅い試料表面近傍を中心に起こり、分解反応は核反跳に伴うエネルギー授受が主役となる 200nm-800nm の領域を中心に起こるのではないかと思われる。電子励起による化学結合の切断をきっかけとして起こるラジカル連鎖反応によっても分解は起こりうるので、このような描像は単純すぎるだろう。図 5-6-1 において、A、B、C の順に照射フルーエンスを増やしていくと、バックグラウンド信号（アモルファスハロー）の強度減少が観察される。アモルファス成分の寄与によるバックグラウンド信号強度の減少は、架橋反応が進行しているのであると解釈することができる。C から D へ照射フルーエンスを増やすと、今度はバックグラウンド信号の信号強度が増加する。これはラジカル連鎖反応による分解や、衝突カスケードによるダメージ領域の形成による無秩序化過程が進行したからであると解釈することができる。70MeV 炭素イオン照射実験では電子励起が主要なエネルギー移譲機構であるが、本研究においても同様に、200nm までの表面近傍領域で主要なエネルギー移譲機構は電子励起である。従って照射イオンのみかけのエネルギーと質量との大きな違いにも関らず同様の結果が得られたのであると考えられる。

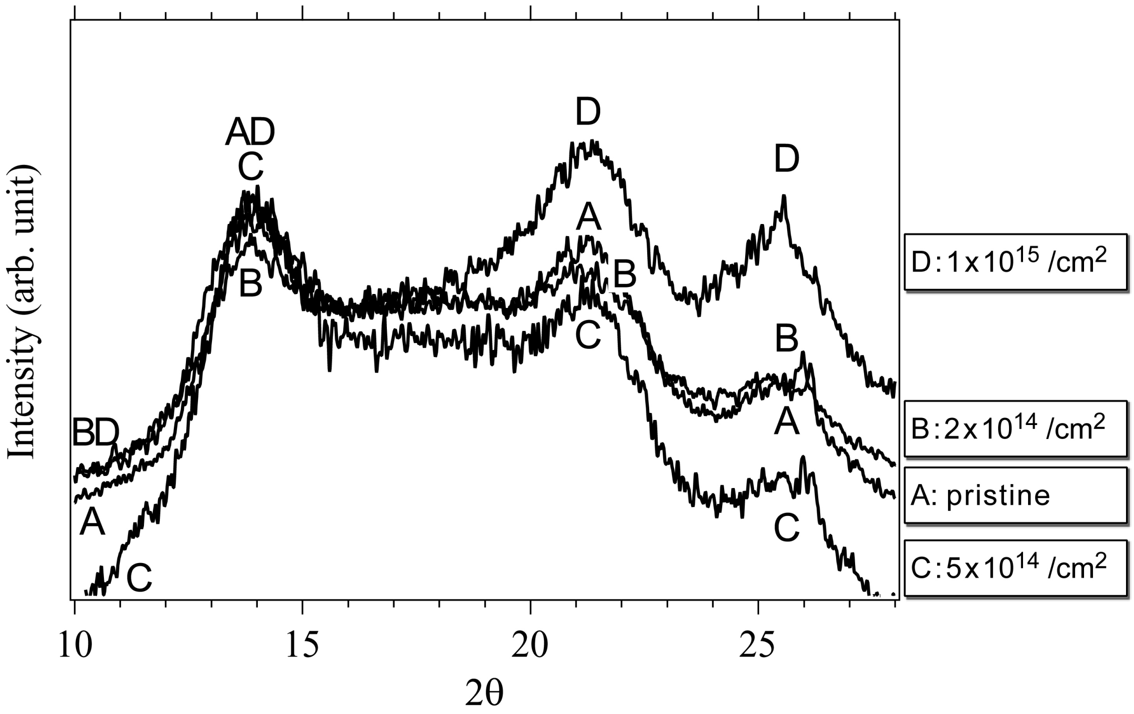


図 5-6-1　1.5 MeV $^4He^+$イオン照射によるカプトン H 型試料の X 線回折パターンの変化

(A) 未照射, (B) 2×10^{14} cm^{-2}, (C) 5×10^{14} cm^{-2}, および(D) 1×10^{15} cm^{-2}

入射角は試料法線に平行の垂直入射である。

表 5-6-1　形式的に求められた微結晶サイズ L の変化

	2θ [deg]	**Width b [rad]**	**Crystallite Size L [Å]**
A:	13.81	0.03521	44.1
Pristine	21.43	0.03761	41.7
	25.79	0.03778	41.9
B:	13.68	0.03379	46.0
2×10^{14}	21.26	0.03933	39.9
[cm^{-2}]	25.45	0.03101	51.0
C:	13.59	0.03435	45.2
5×10^{14}	21.18	0.03548	44.2
[cm^{-2}]	25.47	0.03455	45.8
D:	14.18	0.03878	40.1
1×10^{15}	21.70	0.03726	42.1
[cm^{-2}]	25.81	0.03178	49.8

５－７　イオンプローブ照射に伴う着色および表面形態の変化

高エネルギーイオンの照射によってカプトンは暗褐色から黒色に着色する（図 5-7-1）。この着色は走査型電子顕微鏡観察に伴って必然的に起こる 10keV 程度の電子ビーム照射では確認されていない。現在のところ電子ビーム照射については照射面積や照射量を制御した研究は行っていないので、着色が起こるか否かを含めて未解明である。一方イオンビーム照射に伴うカプトンの着色の原因については 5-2 節で紹介したように諸説あるがまだ完全に解明されていない。本研究において、1.5 MeV $^{4}He^{+}$イオンをカプトン H 型試料に照射したとき、4×10^{12} cm^{-2} のような低い照射フルーエンスにおいても着色することが視認されている。低照射量の場合の着色は室温大気中で２週間程度経過した後には薄くなっていることが観察された。着色が薄くなる可能性の１つとしては、イオン照射によって生じた、可視域に光学吸収を持つラジカルが大気中で安定化したということが考えられる。

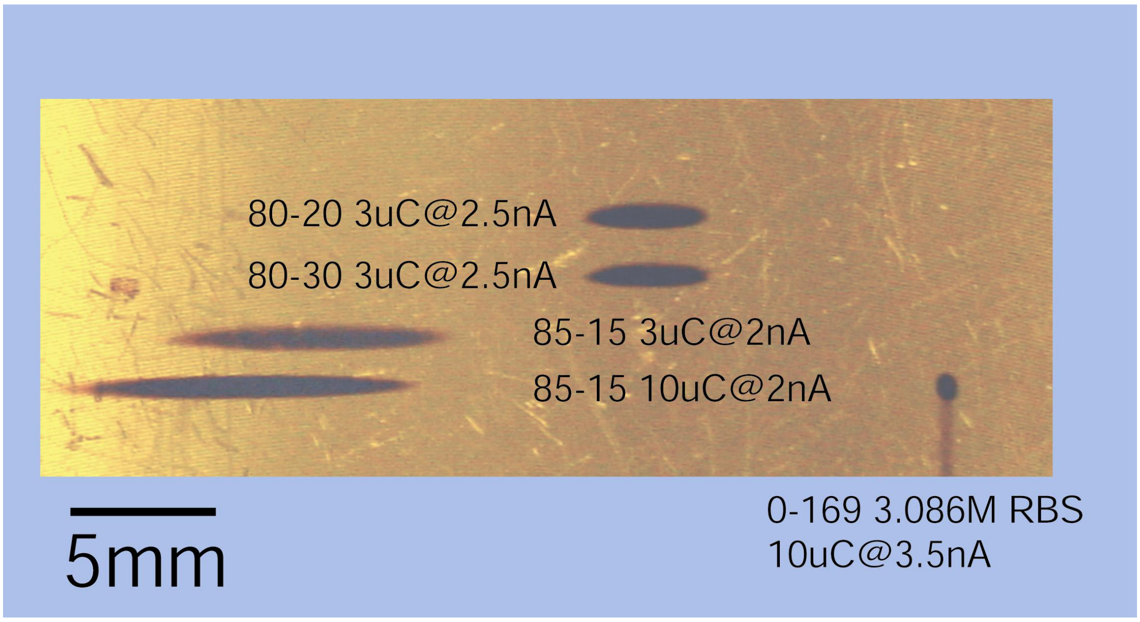


図 5-7-1　高エネルギー $^{4}He^{+}$イオン照射によるカプトン試料の着色

細かい線状の傷はアルミ製試料台の傷が透けて見えているものである。図中「85-15 3uC@2nA」などと記されているのは「入射角 85 度、反跳角 15 度、ドーズ量 3μC ビーム電流 2nA での照射」という意味である。右下のスポット以外は 1.522MeV の $^{4}He^{+}$イオンの照射。右下のものは 3.086MeV ビームの照射である。

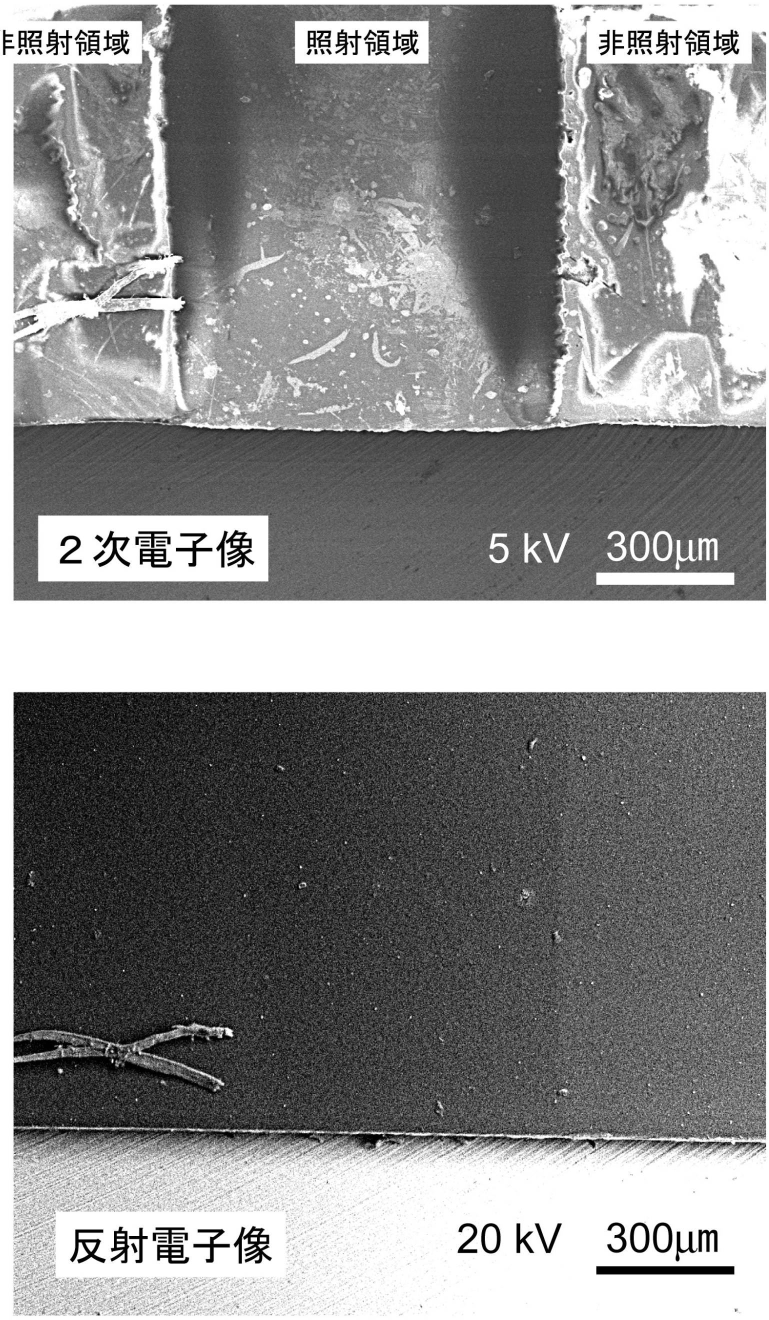


図 5-7-2　照射部分の SEM 像

1.5 MeV $^{4}He^{+}$イオンビームを入射角 85 度、照射フルーエンス 2.8×10^{15} cm^{-2} で照射した後表面コート処理なしでそのまま観察した。２次電子像（上）では照射部分と未照射部分が分離して見えるが、これは未照射部分がより電荷蓄積（チャージアップ）の影響を受けるためである。両者は反射電子像（下）ではほとんど区別がつかない。

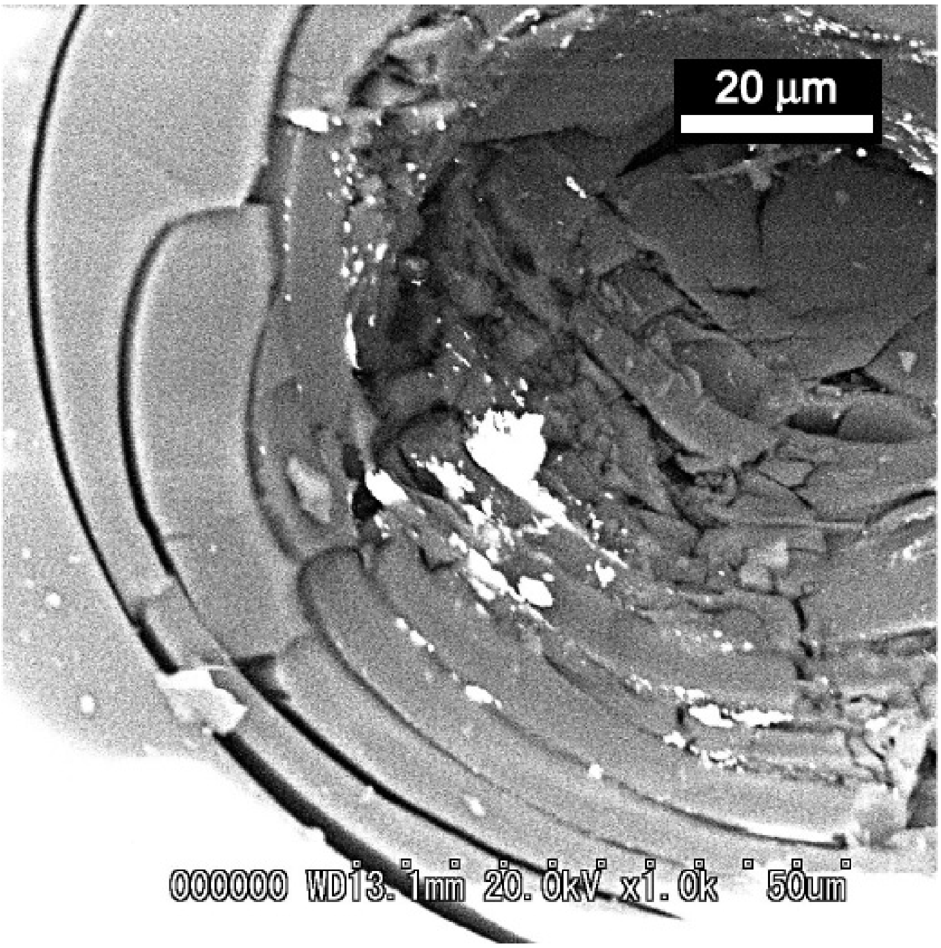


図 5-7-3　ビーム照射領域に金属針で作った凹み部分の SEM 像

高エネルギーイオンビーム照射による表面形態の変化を観察するために走査型電子顕微鏡(SEM:Scanning Electron Microscope)が用いられた。イオンビームの照射フルーエンスが 4×10^{12} cm^{-2} から 3×10^{15} cm^{-2} の範囲で、試料の収縮によると思われる照射スポット縁に沿ったわずかな段差以外には孔や隆起などの特徴的な構造は観察されなかった（図 5-7-2)。球晶のような組織も観察されたが同定はされていない。カプトンは非導電性樹脂であり、イオンビーム照射前の試料はいわゆるチャージアップの影響を強く受ける。一方、イオンビーム照射後のカプトン試料表面はチャージアップの影響を受けず、表面コーティングや低真空条件による電荷中和などの対応なしで表面が観察できる。図 5-7-3 にビーム照射領域に金属針で作った凹み部分の写真を示す。表面領域に硬くて脆い層が形成されていて、内部領域との境界部分からはがれやすくなっているように見える。表面が硬化する理由として高分子鎖の間に架橋が形成されることが考えられる。

５－８　５章のまとめと今後の研究課題

本章では、3 章で構築された水素分析システムの応用として、プローブイオン照射によって起こる非導電性高分子試料（ポリイミド樹脂（カプトン））の表面近傍の組成変化の動的測定を行った結果について述べた。

1.5MeV $^4He^+$イオンビームを 0.1W/cm^2 未満のエネルギー輸送密度でカプトン試料に照射した。照射フルーエンスを 1.4×10^{14} cm^{-2} から 2.8×10^{15} cm^{-2} まで 1.4×10^{14} cm^{-2} ステップで変化させて、表面からの深さ 0-150nm における水素量の変化と 0-30nm における酸素量の変化とを ERD/RBS 同時計測法によって測定したところ、次のような結果を得た。

（１）RBS スペクトルについて

- 最低照射量の試料の RBS スペクトルはカプトンの公称組成に少量の無機不純物（リン、カルシウム等）を添加したものでよく説明できた。

（２）表面近傍の水素量について

- 30-150nm までの領域で深さ方向にわたってほぼ一様に初期値比で 50%の減少が見られた。
- 0-30nm までの領域では初期値比で 70％以上の大きな減少が見られた。
- 水素減少の振る舞いは中エネルギー重イオン照射の結果と似通っていた。

（３）表面近傍の酸素量について

- 0-30nm の領域で照射フルーエンスと共に酸素量が減少した。
- 照射フルーエンス 1.8×10^{15} cm^{-2} までは直線的に減少し、その後減少が鈍り、初期値から 26%減少した後ほぼ定常的な値を示した。
- 酸素量の減少は文献で報告されている中エネルギー重イオン照射の場合よりも少なかった。
- 照射フルーエンス 2.0×10^{15} cm^{-2} 以上の領域で一旦減少した酸素量がわずかに回復することが観察された。このことは観測された酸素量が試料表面から真空中への流出と試料内部における拡散との動的な釣り合いを表していることを示唆する。

（4）酸素量と水素量の変化の相関について

・ 深さ0-30nmにおける酸素量の減少と水素量との減少には強い相関があり、両者は互いに正比例していた。

・ 単位フルーエンスあたりの減少比は水素減少:酸素減少＝14:3 であった。

（5）表面近傍の窒素量について

・ 0-30nm の領域における窒素減少は RBS 法で検知できなかった。

（6）X 線回折データについて

・ ピーク強度の変化は架橋による秩序化を、バックグラウンド強度の変化は分解による無秩序化を表していると解釈できる。カプトン試料にはいくつかのピークが観察され、照射フルーエンスを変化させると、ピーク強度とバックグラウンド強度が変化した。この変化は文献で報告されている 70MeV の炭素イオン照射の結果と類似していた。

（7）電子顕微鏡観察とその他の結果について

・ 照射後の試料表面につけた金属針による傷を観察した結果、表面に硬くて脆い層が形成されていることが示唆された。

・ イオン照射後に試料表面は電荷蓄積の影響をうけなくなった。これは電気伝導性の変化を示している。

・ 4×10^{12} cm^{-2} の低い照射フルーエンスにおいても着色が見られた、この着色は大気中に 1 週間程度放置しておくと薄くなった。

RBS スペクトルが公称組成でよく説明できるので、水素や酸素の大幅な減少の起源、特に深い位置における水素量の 50%もの減少が照射前のカプトンに含まれている水等の外来の含水素分子や、残留しているモノマー溶媒（ジエチルアセトアミド）であるとは考えにくい。組成分析が行われた表面近傍において、プローブイオンと試料とのエネルギーの授受は電子励起が支配的（５－３節）なので、試料からの水素と酸素の減少には電子励起をきっかけとして起こるカプトン骨格の化学分解反応の役割が大きいといえる。表面で水素の減少が著しいことや、高照射フルーエンス領域でいったん減少した酸素量がわずかに増加することなどを考えると、観察された水素、酸素量の変化の背景には試料深部で生成された含水素、含酸素分子、イオンの拡散による輸送現象を併せて考慮する必要があるように思われる。XRD の結果を定量的に正しく理解するためにはさらに研究が必要であるが、照射によって鋭くなるピークがあること、およ

びアモルファスハロー成分の変化は、架橋による秩序化と分解による無秩序化が同時に進行していることを示唆している。電子顕微鏡観察でも表面に架橋硬化層が形成されているらしいことが観察された。低い照射フルーエンスによる着色が大気中で放置した後薄くなることから、大気中におけるラジカルの安定化、つまり電子励起起源の着色が示唆される。

以上のように、本研究では高エネルギー軽イオンビーム照射に伴って起こるポリイミド膜表面近傍領域における脱水炭化の進行過程について重要な知見が得られた。

本研究に引き続いて解明が委ねられている問題に次のようなものがある。

・ 深い位置における核反跳ダメージ層の構造
・ 試料中の分解産物の拡散現象の詳細な解明
・ イオントラックの物理、化学的構造の解明

まず、本研究では水素分析システムの応用として、試料表面近傍について酸素や水素の組成変化が調べられたが、より深い位置に生じているはずの、核反跳によるダメージ層における組成や構造の変化については未解明のまま残されている。この問題を解明するには、本研究で行われたイオン照射実験と同様の測定の後、引き続き垂直入射で高エネルギーRBS を行うことによって重要な情報が得られるのではないかと思われる。照射後の試料をスライスして断面を観察することも有効に違いない。別の問題として、試料中の含水素、含酸素分子、イオンの拡散がどのようになっているのかということがある。本研究の結果、ビーム照射による組成変化には、分解産物の試料中における拡散が重要であることが示唆された。拡散過程のパラメータの一つは温度なので、試料温度やビーム電流によるエネルギー注入密度の変化によって、水素や酸素の組成分布の時間発展が変化することが期待される。分解産物の生成と拡散による輸送モデルを構築して組成変化を定量的に説明するというテーマも残されている。そのほか、高分子膜の表面についてはその親水性、疎水性が問題になるが、液滴接触角の測定などにより疎水性の変化を調べることも面白い。SEM 観察によって示されたような照射領域の電気伝導性の変化も興味深いが、イオン照射後の表面は不安定なラジカルやイオントラックからなる 3 次元構造であるから異方性やイオン照射後の保存雰囲気の変化に依存する複雑な問題ではないかと思われ

る。様々な高度な測定手段が使用可能であればそれに応じた様々なテーマも提起される。たとえば、照射領域の走査プローブ顕微像がどのようになるかの情報が得られれば、イオントラックの構造についての理解が進むであろう。

イオン照射後に電子励起が引き金となって進行する変化は化学的過程であり、今回の実験ではほとんど情報が得られていない。なぜ窒素が抜けにくいのかということや、電子励起によるボンド切断に起因するラジカル連鎖反応、および切断された結合の修復機構のような化学的な問題解明のためには電子スピン共鳴や赤外吸収スペクトル分光、放出ガスの質量スペクトル分析というような手法を併用して解明していく必要があると思われる。

有機高分子試料へのイオンビーム照射の工業的な用途としては表面硬化処理への応用[5]のほかに、イオン照射が局所的な加熱であるということを利用して、高アスペクト比の微細構造を作成することなどが挙げられる。典型的なものはイオンが通過した飛跡（イオントラック）そのものの応用である。イオントラックの研究で実用化されているものの一つに CR-39 (PADC: poly-allyl diglycol carbonate)樹脂の環境放射線計測への応用がある。これは宇宙線などによってできたイオントラックを化学エッチングし、その形状や密度分布から樹脂の受けた放射線の量を決定するものである。カプトンの場合には耐熱耐溶剤樹脂であることを利用して、高性能な濾過用多孔膜やナノワイヤ製造の鋳型としての応用が欧州やイスラエル [14]において試みられている。この目的には材料中にできるだけまっすぐに細長い孔をあけるために高エネルギー重イオンが用いられる。

ポリイミドを加熱炭化することによる高機能炭素材料の作成研究が行われている[15]。イオン照射による局所短時間加熱と分解産物の研究が進めば炭化の進行機構解明と炭素材料の微細構造制御に役立つであろう。

第 5 章の参考文献

[1] A. Chapiro, Nucl. Instr. and Meth. B 32 (1988) 111.

[2] J. Davenas, G. Boiteux and M. Fallavier, Nucl. Instr. and Meth. B 39 (1989) 796.

[3] V. Hnatowicz, V.Peřina, V.Havránek, V. Voseček, J. Novotný, J. Vacík, V. Švorčík, V. Rybka, and A. Kluge, Nucl. Instr. and Meth. B 161-163 (2000) 1099.

[4] H. S. Virk, Nucl. Instr. and Meth. B 191 (2002) 739.

[5] M. B. Lewis and E. H. Lee, Nucl. Instr. and Meth. B 61 (1991) 457.

[6] Du Pont Product Bulletin, Kapton Polyimide Films Summary of Properties, H-38492-2; DuPont Company, High Performance Materials Division, Circleville, OH (1997)

[7] Du Pont Product Bulletin, Kapton Polyimide Films Products of Decomposition, H-78317; DuPont Company, High Performance Materials Division, Circleville, OH (2002)

[8] J.R. Tesmer and M. Nastashi *eds. HANDBOOK OF MODERN ION BEAM MATERIALS ANALYSIS*, Materials Research Society, Pittsburgh, 1995.

[9] L.R. Doolittle: Nucl. Inst. Meth. B 9 (1985) 344.

[10] J. F. Ziegler, J. P. Biersack and U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Pergamon Press, New York, 1985.

[11] J. Tirira, Y. Serruys, and P. Trocellier, *Forward recoil spectrometry : applications to hydrogen determination in solids*, Plenum Press, New York, 1996.

[12] J. Leavitt, L. McIntyre, Jr., M. Ashbaugh, J. Oder, Z. Lin and B. Dezfouly-Arjomandy, Nucl. Inst. Meth. B 44 (1990) 260.

[13] D. Fink, M. MüllerLewis, T. Chadderton, P. H. Cannington, R. G. Elliman and D. C. McDonald, Nucl. Inst. Meth. B 32 (1988) 125.

[14] Y. Eyal and G. Khattib, Nucl. Instr. and Meth. B 156 (1999) 183.

[15] H. Hatori, Y. Yamada and M. Shiraishi, "*Preparation of Macroporous Carbon Films from Polyimide by Phase Inversion Method*" Carbon, Vol. 30 (1992), pp. 303-304.

第６章　本研究の今後の発展と課題

本論文の最後に、本論文に関連したいくつかの研究の今後の発展と課題について簡単に述べる。表 6-1 に本研究に関連した話題とそれに関する個々の研究テーマ、想定される応用分野についての一覧を示す。水素、酸素分析（２、３、および５章)、酸化物強誘電体材料（４章)、有機金属分解法（４章)については将来の研究課題についてはそれぞれの章末で述べたので本章では高エネルギーイオン分析手法そのものについての課題について述べる。

６－１　高エネルギーイオンプローブによる材料分析についての課題と応用

本研究の主題である高エネルギーイオンプローブによる材料分析においては、いかに照射線量を少なくし、試料への侵襲を少なくしながら、試料から得られる最大の情報を引き出すかということが改善の焦点である。非常に狭いエネルギー分布をもつ「単色」ビームと、「単眼」すなわち 1 個の半導体検出器を用いたラザフォード後方散乱法においては深い位置にある重い元素と、浅い位置にある軽い元素とが同じエネルギーの信号として表われ、一回の測定では、元素の深さ分布の連続性のような仮定をおかなければ区別できない。このあいまいさを回避し、表面粗さや界面拡散などに関する詳細な情報を正確に得るためには異なる角度に設置された 2 個以上の検出器によるステレオ測定またはトモグラフィーを行う必要がある。

現状においてこれを実行することは実験技術上の観点、あるいはハードウェアのコスト、データ取得にかかる手間や費用の観点からはそれほど問題ではない。問題はデータ分析に要する手間と費用である。現状では同一試料に対して測定された複数のエネルギーや散乱角条件によるスペクトル群を統一的に説明するようなモデリング、非線形曲線フィットによる最尤構造推定は多くの施設で自動化されていない。そのため RBS/ERD スペクトル群の取得とその正しい解釈のためには訓練された人間によって大量の計算が行われることが必要であり、RBS 分析をさらに高価にしている。測定条件の異なる複数のスペクトルから試料構造を高速に決定するソフトウェアの開発によって、検出器を複数用い、小

さい照射線量で精密な構造推定を行うことが可能になる。

広く使われている RBS スペクトル分析支援ソフトウェアである RUMP[6]はスペクトル分析専用に使えるような計算機として 8 ビットマイクロコンピュータあるいは初期の 16 ビットマイクロコンピュータが利用できた時代に設計されたものであり、したがって多重散乱の取り扱いやデータベースとの連携機能のような計算速度や記憶容量の必要な機能が省かれている。自動化のために重要な機能であるスクリプト機能は MS-DOS バッチファイル形式と RUMP マクロプログラムを組み合わせることによって可能であるかもしれないがそれについての情報はほとんどない。RUMP は現在でもオペレーティングシステムの仕様変更に対応するなど少しずつバグフィクス等が M. Thompson によって行われているが、スペクトル分析で重要なパラメータの一部がバイナリコードで本体に埋め込まれているなど、ソフトウェア上の設計が古く、拡張性に欠けるという欠点を持っている。従って、現在のパーソナルコンピュータの高速大容量のデータ処理性能を活かした拡張性の高い分析支援パッケージが求められている。

RBS 分析の支援ソフトウェアの近代化が進みにくい理由は、専門家でなくてはコードが書けず、専門家が片手間にやるには重荷であり、研究として行うには既知のアルゴリズムをコーディングするだけでは学術的な評価あるいは金銭的報酬が得られにくいために進んで携わる動機が弱いからであるように思われる。加速器は高価であり医用 CT 装置と違って大きな市場に多数の製造会社の製品が競合的に存在するわけではないので加速器製造・販売者による積極的な開発も期待できない。

そのような状況にも関わらずイオンビーム分析ソフトウェア開発プロジェクトとして現在進行しているものが 2 種類知られている。一つはイギリス Surrey 大学のグループによる DataFurnace[1]であり、もう一つは、ドイツの Max-Planck プラズマ物理学研究所の M. Mayer によって開発が続けられている SIMNRA[2]である。DataFurnace は多数のスペクトルに対する最尤構造推定のアルゴリズムにシミュレーテッドアニーリング法を用いようという試みである。最適化問題という数学的発想から出発しているため、イオンビーム分析に実際に使うためにはデータの扱いやインターフェースに改善の余地があるように思われる[1]。しかしハンガリーの E. Szilágyi によって開発された MDEPTH[3]のコードを外部コ

[1] 2003 年現在、欧州のグループは連携を深めているように見え、互いにフォーマットの互換性を改善するなどソフトウェアの改善が精力的に続けられている。

マンドとして使用できるなど精力的に改善がなされているソフトウェアである。SIMNRA は RUMP と RUMP 以後に発表された計算アルゴリズムの改善を取り込んで、核共鳴散乱を系統的に扱うために開発されているものであり、RUMP からの移行のしやすさという点で普及しはじめているような印象がある。その一方でソフトウェアの欠陥検証や開発の継続性という点に問題を持っている。これからソフトウェアを開発する際の設計指針としては

- データ表示、ハンドリングのためのインターフェースと中核的な計算遂行モジュールとを分離する。データの表示や 2 次加工には様々な既存のソフトウェアを使えばよい。クロスプラットフォームの商用データ加工ソフトウェアの拡張として実現すればオペレーティングシステムの違いや内部インターフェースの変更にも対応しやすい。
- 計算エンジンの仕様とアルゴリズム、入出力データの仕様を明確に記述する
- 既存のソフトウェア、特に SRIM[4]と DataFurnace[1]との連携
- 数値データをハードコードしない。ASCII 形式で外から変更できるようにする

のように、オープンソースのモジュールとして開発すべきだと思われる。このような設計によって、あらゆる機能をコード化する負担がなくなるし、開発者が他の研究分野へ移るなどした場合でも引き続きソフトウェアの修正や開発を続けることができる。

表 6-1 本論文に関連したいくつかの研究の今後の課題と発展

本研究関連テーマ	発展的研究テーマ	学術的背景	応用分野
酸化物強誘電体材料	基本的な物性研究 不揮発性メモリ強誘電体としての特性改善	セラミクス材料研究	不揮発性メモリ 圧電駆動素子 光変調素子
有機金属分解法	結晶配向、粒径等の制御　プロセスの低コスト化、結晶核制御、固相エピタキシャル成長	高分子・コロイド化学、結晶成長	近縁材料膜の堆積
水素・酸素分析	表面構造の研究 高分子の局所加熱	酸化還元電子化学 固体物理学全般	水素吸蔵合金 金属構造材料 燃料電池 冷陰極炭素材料
高エネルギーイオンプローブ分析	マルチ検出器による低損傷高精度分析法 超低照射量イオンプローブ計測 マイクロビーム収束 試料脱離分子の質量分析 真空、大気 PIXE 2 次電子分光 温度可変試料台開発 前方小角散乱の応用開発 チャネリングの定量分析法の開発 局所加熱・イオントラックエッチング システムの安定化、低コスト化 小型化、省力化、自動化 分析時間の短縮・高精度化 ソフトウェア開発 較正法の確立	イオンビームと物質の相互作用	材料物性学全般 局所加熱による材料加工、多孔膜作成 PIXE による微量元素分析、鉱物学 イオンビームリソグラフィ
スペクトル分析	マルチ検出器からの多スペクトル最尤フィットアルゴリズムを利用した短時間自動分析 データベースの構築・連携 誤差や精度の保障	統計学・情報理論	材料分析

第６章の参考文献

[1]N. P. Barradas, C. Jeynes, and R. P. Webb,
"*Simulated annealing analysis of Rutherford backscattering data*",
App. Phys. Lett., Vol. 71, p. 291(1997)

[2]M. Mayer,
"*SIMNRA, a simulation program for the analysis of NRA, RBS and ERDA*",
AIP Conference Proceedings Vol. 475(1) p. 541(1999).

[3]E. Szilágyi, F. Pászti, and G. Amsel,
"Theoretical approximations for depth resolution calculations in IBA methods"
Nucl. Instrum. and Methods B 100 (1995) 103.

[4]J. F. Ziegler, J. P. Biersack and U. Littmark,
"The Stopping and Range of Ions in Solids",
Pergamon Press, New York, 1985.

[5] J.F. Ziegler,
"*RBS/ERD simulation problems: Stopping powers, nuclear reactions and detector resolution*"
Nucl. Instrum. and Methods B136-138 (1998) 141.

[6]L.R. Doolittle,
"*A Semiautomatic Algorithm for Rutherford Backscattering Analysis"*,
Nucl. Instrum. and Methods B15 (1986), 227.

謝辞

本論文に関する研究の遂行にあたり御指導を頂きました 綿森 道夫 助教授に感謝を申し上げます。本論文を上梓するにあたり特別に御指導頂きました
起業家コースの加納　剛太 教授、および物質・環境システム工学教室の
谷脇　雅文 教授 に感謝を申し上げます。

研究全般にわたってご指導頂きました電子・光システム工学教室の
神戸　宏 電子・光システム工学教室長、原　央 教授、河東田　隆 教授、
河津　哲 教授、成沢　忠 教授、矢野　政顕 教授、木村　正廣 教授、
八田　章光 教授、橘　昌良 助教授、野中　弘二 助教授、山本　真行 講師、
高村　禎二 客員助教授、武田　光由 教育講師、西田　謙 助手、ならびに
高知工科大学連携研究センター長 平木　昭夫 教授に感謝を申し上げます。
また、フロンティア工学教室の畠中 兼司 教授、山本 哲也 教授、知能機械システム工学教室の百田 佐多生 講師、共通教育教室の David Greene 教授, Lawrence Hunter 教授、明神　千代 助教授、関口 晃司 助教授 に感謝を申し上げます。

本研究の一部はコロラド大学の C.A.P. Araujo 教授、高知工科大学起業家コース 加納　剛太 教授、牧田 寛 助手との共同研究であり、試料作成や、測定装置の手配、米国における学会発表や会議出席などをはじめ、さまざまな便宜を図って頂いたことに特に感謝します。加納教授の目標達成についての姿勢や方法論は研究の難しい側面で挫折しないための支えとなったことを改めて感謝します。
線形加速器システムを中心とした高度分析機器の運用、維持、管理について成沢　忠 教授をはじめ、成沢ゼミの根引君、海堀君に特に感謝します。超高真空 STM 装置について実験技術を教えて下さった大阪大学工学部の
尾浦 憲治郎 教授および研究室の方々に御礼申し上げます。特に、
久保 理 博士（現独立行政法人 物質・材料研究機構ナノマテリアル研究所)、
本多 信一 博士に感謝します。（次頁に続く）

常に示唆に富む議論をして頂くと共に様々な部品や材料調達について便宜をはかって頂きました八田 章光 教授に改めて感謝します。FE-SEM 観察について羽場 真一氏に感謝します。AFM 装置やクリーンルーム使用について特に便宜を図って頂いた神戸　宏 教授に改めて感謝します。XRD 装置の使用をはじめとして実験室の利用、維持管理について西田 謙 助手に感謝します。大学生活でお世話になった原・矢野・橘ゼミおよび高村ゼミの皆様に感謝します。

様々な事務手続きを行う上でお世話になった電子・光システム工学科秘書室の安岡 文子さん、中山 愛さん、高知工科大学図書館の北村 多樹子さんに特に御礼申し上げます。高知工科大学の TA/RA、大学院奨学制度と大学事務局ならびに職員の皆様に感謝します。

本論文をまとめるにあたって大学内外の様々な方々から御指導、御助言、装置・材料の融通などを受けると共に、常に励ましの言葉を頂きましたことを感謝します。またすべての方のお名前をあげて感謝を述べられないことをお詫びします。

最後に、綿森 道夫 助教授の寛大さと忍耐あふれる御指導に重ねて感謝申し上げます。

著者連絡先：

金子　哲弥（かねこ　てつや）

〒*570-0015*
大阪府守口市梶町 2 丁目 8 番 5 号
E-mail:tetuya.k@eos.ocn.ne.jp